Über
Diarylhydroxylamine.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

einer hohen philosophischen Fakultät (Sektion II)

der Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

eingereicht im Juli 1912 von

Alexander Roseeu

aus **Frankfurt a. M.**

UERDINGEN
Druck von Georg Fohrer, Markt Nr. 23.
1913.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. Heinrich Wieland, auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, sowie Sr. Exzellenz Herrn Geheimrat Professor Dr. Adolf Ritter von Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548303_0142

Inhalt.

	Seite
I. Einleitung	1—6
II. Theoretischer Teil	7—24
III. Experimenteller Teil	25—48
1. Versuche zur Darstellung von m-Dixylylamin und Dimesitylamin	25
2. Versuch zur Abspaltung von Ammoniak aus asym. Diphenylhydrazin	26
3. Zur Kenntnis der Ketazine	26—27
4. Versuche mit Diazooxyamidokörpern .	29—31
5. Versuche zur Darstellung des p-Mononitrodiphenylhydroxylamines	32—34
6. Versuche zur Darstellung von Diarylhydroxylaminen nach Art der Bildung sec. Amine	34—35
7. Versuche mit Hilfe der Grignard'schen Reaktion	35—45
8. Cyanarylhydroxylamine	45—46
Anhang: Einwirkung von Anisidin auf Dibenzoylfuroxan	46—48

Einleitung.

Von den $\beta\beta$ disubstituierten Hydroxylaminen, nach der allgemeinen Formel $\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} \rangle NOH$ sind die dialkylierten Verbindungen schon längere Zeit bekannt. Es sind relativ beständige Körper, teils flüssig, im Vakuum unzersetzt destillierbar, von stark basischer Natur; sie haben mit dem Hydroxylamin dessen bedeutende Reduktionswirkung, z. B. gegenüber ammoniakalischer Silberlösung, gemein. Man kann sie erhalten durch Alkylierung von Hydroxylamin oder durch Oxydation [1]) der entsprechenden Dialkylamine. Sie treten ferner auf bei der Behandlung der Einwirkungsprodukte [2]) von Zinkalkylen auf Alkylnitrite, Nitroparaffine und Diphenylnitrosamin mit Wasser. Der Reaktionsmechanismus ist in den drei zuletzt genannten Fällen wohl der folgende:

I. $$RO.N.O + 2\,Zn\,(Alk)_2 = RO.\underset{\underset{Zn\ Alk}{|}}{N}\overset{\overset{O\ Zn\ Alk}{/}}{=}(Alk)_2 \quad ;$$

$$RO.\underset{\underset{Zn\ Alk}{|}}{N}\overset{\overset{O\ Zn\ Alk}{/}}{=}(Alk)_2 + 2\,H_2O = RO\underset{\underset{H}{|}}{N}\overset{\overset{OH}{/}}{=}(Alk)_2 + Zn\,(OH)_2 + 2\,Alk\,H$$

$$RO\underset{\underset{H}{|}}{N}\overset{\overset{OH}{/}}{=}(Alk)_2 \rightarrow ROH\overset{\overset{OH}{/}}{+}N = (Alk)_2$$

---

[1]) Ber. 34, 2499.

[2]) Journ. pr. Ch [2] 63, 94, 193. Ber. 33, 1022.

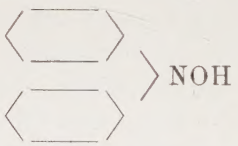
$$\text{II.}\quad R.NO_2 + 3\,Zn\,(Alk)_2 = \underset{\substack{|\\ Alk}}{R}-N\begin{array}{l}\diagup\ Alk\\ -\ O\,Zn\,Alk\\ \diagdown\ O\,Zn\,Alk\end{array} + 1\,Alk\,H\ ;$$

$$\underset{\substack{|\\ Alk}}{R}-N\begin{array}{l}\diagup\ Alk\\ =(O\,Zn\,Alk)_2\\ \diagdown\ Zn\,Alk\end{array} + 5\,H_2O = \underset{\substack{|\\ Alk}}{R}-N\begin{array}{l}\diagup\ Alk\\ -\ OH\end{array} + 3\,Zn\,(OH)_2 + 3\,Alk\,H.$$

$$\text{III.}\quad (C_6H_5)_2.N.NO + Zn\,(Alk)_2 = (C_6H_5)_2\,N.\underset{\substack{\cdot\\ Alk}}{\overset{\substack{Alk\\ \cdot}}{N}}\begin{array}{l}\diagup\ Zn\\ \diagdown\ \dot{O}\end{array}\ ;$$

$$(C_6H_5)_2\,N.\underset{\substack{\cdot\\ Alk}}{\overset{\substack{Alk\\ \cdot}}{N}}\begin{array}{l}\diagup\ Zn\\ \diagdown\ \dot{O}\end{array} + 2\,H_2O = (Alk)_2\,NOH + (C_6H_5)_2\,NH + Zn\,(OH)_2.$$

Wieland [1]) erhielt dieselben bei der Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf die aliphatischen Organomagnesiumverbindungen, unter Uebergang des vierwertigen Stickstoffs in dreiwertigen. Letztere Reaktion suchte nun Wieland in Gemeinschaft mit Gambarjan auf die aromatische Reihe zu übertragen. um zu dem β,β Diphenylhydroxylamin



zu gelangen. Trotz vieler Versuche erhielten sie jedoch immer Diphenylamin und Produkte, die so wenig erfreuliche Eigenschaften hatten, dass sie es vorzogen auf andere Weise zu ihrem Ziele zu gelangen.

Wenn nun auch die von ihnen eingeschlagene Methode, Oxydation von Diarylaminen mit Bleidioxyd oder Permanganat, nicht das gewünschte Diphenylhydroxylamin brachte, sondern zu den auf diese Art sehr leicht zugänglichen Tetraarylhydrazinen [2]) von der Formel $\begin{matrix}Ar\\Ar\end{matrix}\rangle N.N\langle\begin{matrix}Ar\\Ar,\end{matrix}$ führte, so kamen sie doch bei bei den daran studierten Spaltungen [3]) unerwartet in das Gebiet der β,β diarylierten Hydroxylamine.

---

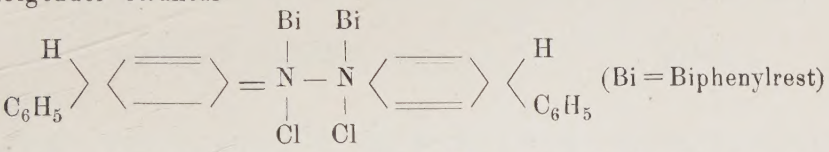
[1]) Ber. 36, 2315.

[2]) Ber. 39, 1499.

[3]) Ber. 39, 3036; 40, 4260· 41. 3478, 3498, 3507; 43, 699, 3260.

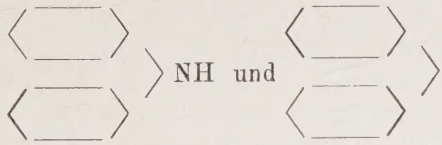
Durch Reagentien negativer Natur erleiden dieselben an der Stickstoffstickstoffbindung eine Sprengung. Im Prinzip besteht diese Spaltung in einer Hydrolyse, die zu sekundärem Amin und, wenigstens in erster Phase zu Diarylhydroxylamin $\begin{matrix}Ar\\Ar\end{matrix}\rangle NOH$, oder einem ihm nahe verwandten Spaltstück $\begin{matrix}Ar\\Ar\end{matrix}\rangle N\,Cl\,(Br)$ führt. Bei der grossen Veränderlichkeit, die diese zweite Hälfte besitzt, konnte ihr primäres Auftreten nur durch ihre Umlagerungen und Kondensationen bewiesen werden.

Bei allen bis jetzt untersuchten Säurespaltungen tetraarylierter Hydrazine bilden sich zunächst, unter Auftreten intensiver Färbungen, mehr oder weniger labile Additionsverbindungen von Hydrazinen mit einem oder zwei Mol Säure, denen unzweifelhaft die Struktur von Chinolimoniumverbindungen zukommt. In der Reihe des Tetrabiphenylhydrazins [1]) konnte das Chinolimoniumsalz von folgender Struktur

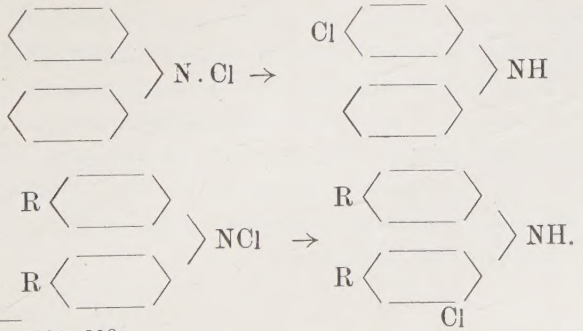


(Bi = Biphenylrest)

mit Sicherheit festgestellt werden. Doch geht der Zerfall äusserst schnell weiter, und führt zu Diphenylamin und dem unbeständigen Chloramin.

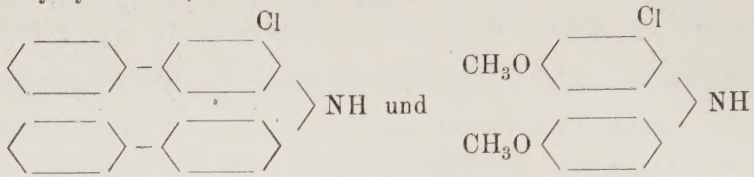


Diese Chloramine besitzen ein am Stickstoff sehr bewegliches Chloratom, das bei freier p-Stellung des Benzolkerns gegen das p-ständige Wasserstoffatom ausgetauscht wird, bei besetzter p-Stellung das o-ständige Wasserstoffatom ersetzt.

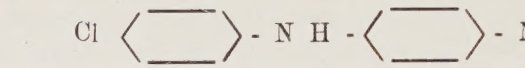


[1]) Ann 381, 200.

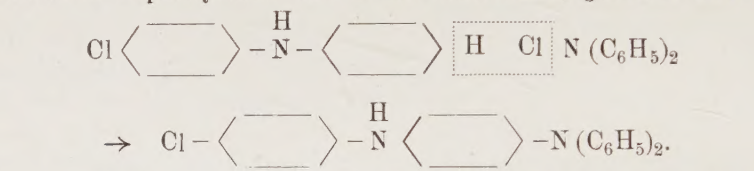
Auch diese konsubstituierte Verbindungen haben sich bei der Spaltung des Tetrabiphenylhydrazins und des sym. Diphenyldianisylhydrazins [1]) festhalten lassen.



In allen übrigen, bis jetzt untersuchten Fällen, geht die Reaktion sofort noch weiter. So erhält man bei der Spaltung des Tetraphenylhydrazins neben Diphenylamin p-Chloranilidotriphenylamin



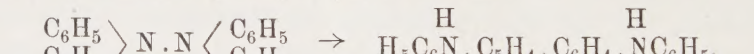
das sich unter Chlorwasserstoffabspaltung aus 1 Mol p. kernchloriertem Diphenylamin und 1 Mol Chloramin, gebildet hat.



Die Halogenwasserstoffspaltung des Tetraphenylhydrazins verläuft demnach glatt nach der Gleichung

$$2\ (C_6H_5)_2 . N . N . (C_6H_5)_2 + 3\ HCl = 2\ (C_6H_5) . NH . HCl + C_6H_4Cl . NHC_6H_4 . N . (C_6H_5)_2$$

Neben dieser Reaktion entsteht unter dem Einflusse von Chlorwasserstoff in ganz geringen Mengen aus Tetraphenylhydrazin durch Benzidinumlagerung Diphenylbenzidin



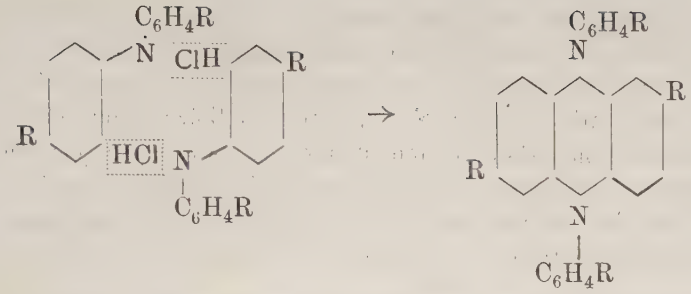
Sind die p. Stellungen der Benzolkerne besetzt, so findet Semidinumlagerung statt.

Bei Anwendung conc. Schwefelsäure nimmt diese Veränderung den Hauptanteil, bis zu 60 % für sich in Anspruch.

Wesentlich anders als beim Tetraphenylhydrazin selbst, ist der Spaltungsverlauf bei den substituierten Homologen. Hier treten 2 Mol des primär gebildeten Chloramins in der o-Stellung unter Verlust von 2 Mol Salzsäure zusammen, und es entstehen unter Ringschluss Derivate des Phenazins

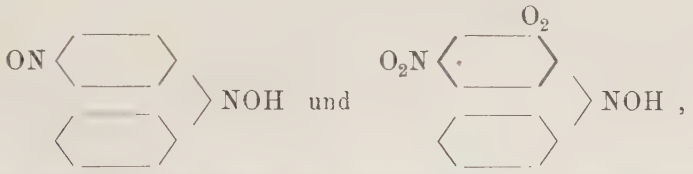
---

[1]) Privatmitt.

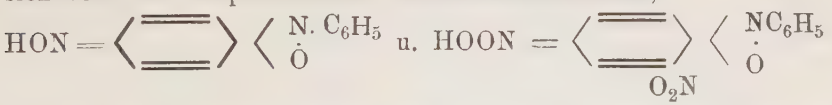


Neben diesen halogenfreien Verbindungen treten in beträchtlichen Mengen halogenhaltige Körper, dihalogenierte Phenazine auf.

Die bereits bekannten Derivate des Diphenylhydroxylamins, das von Bamberger[1]) dargestellte p-Nitrosophenylhydroxylamin, ebenso wie das von Wieland und Gambarjan[2]) erhaltene o. p. Dinitrodiphenylhydroxylamin



zeigen nicht im geringsten den zu erwartenden labilen Charakter; sie lagern sich selbst mit conc. Säuren nicht um; aus den intensiv gefärbten Lösungen fallen sie auf Wasserzusatz unverändert wieder aus. Bei dem stark negativen Einfluss, den die Nitroso-, resp. Nitrogruppen — bilden doch diese Hydroxylamine Alkalisalze, die sich von den entsprechenden Pseudosäuren ableiten,



— auf das benzoide System ausüben, wird dieses Verhalten erklärlich.

Mit der Feststellung des Diphenylstickstoffs[3]) wurde das im obigen Zusammenhang schon vorhandene Interesse für das Diphenylhydroxylamin und seine Derivate noch vergrössert. Die beiden Verbindungen stehen ja im gleichen Verhältnis zu einander wie Stickoxyd und salpetrige Säure

$$N = O \qquad HO - N = O$$

$$N\,(C_6H_5)_2 \qquad HO - N\,.(C_6H_5)_2$$

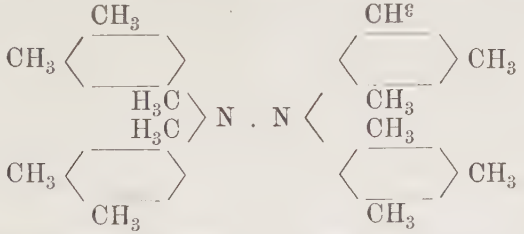
---

[1]) Ber. 31. 1553.
[2]) Ber. 39, 3036.
[3]) Ann 381, 200.

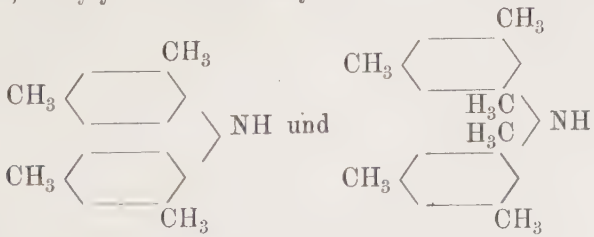
Ich unternahm daher systematische Versuche von irgend einer Richtung her der gesuchten Körperklasse näher zu kommen. Es wurde kaum eine Möglickeit unversucht gelassen, bis es schliesslich gelang, auf relativ einfache Weise, den Grundkörper, das Diphenylhydroxylamin zu erhalten und damit die ganze Gruppe zu erschliessen. Da die zahlreichen Versuche hier und dort auch Neues und Wissenswertes brachten, sei ihre Bearbeitung, und damit die Entwicklung der Untersuchung voraufgebracht.

Theoretischer Teil.

Unter dem Gesichtspunkt, dass bei besetzten o- und p-Stellungen durch indifferente Gruppen, wie Methoxyl-, Methylgruppen, die so substituierten Diphenylhydroxylamine eine Umlagerung oder Kondensation im obigen Sinne nicht mehr erleiden können, wurde zunächst ihre Synthese versucht. Man sollte ihre Entstehung erwarten bei den Spaltungen der entsprechenden tetraarylierten Hydrazine, z. B. dem Tetramesitylhydrazin



Leider mussten diese Versuche, die auch auf die Xylolreihe ausgedehnt wurden, aufgegeben werden, da die Gewinnung der betreffenden sekundären Amine aus Acetylxylidin resp. Acetylmesidin und Jodxylol resp. Jodmesitylen nicht zu den gewünschten Verbindungen, Dixylyl- und Dimesitylamin



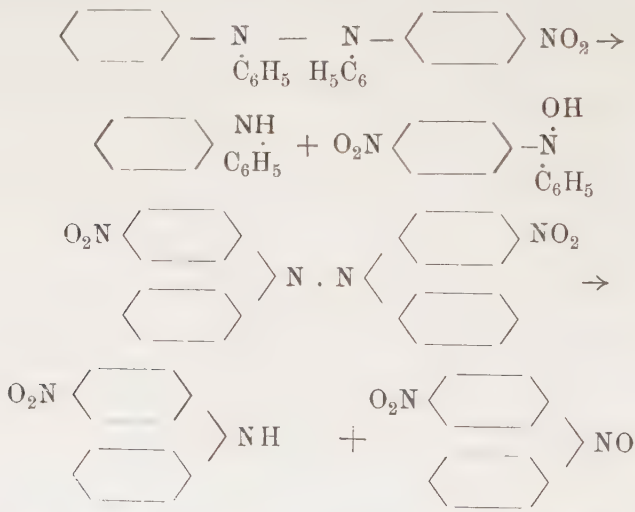
führte. Wohl hatte eine Reaktion, — nachgewiesen durch die Bildung von Jodwasserstoff — stattgefunden; doch gelang es auf keine Weise, die Acetylprodukte zu verseifen. Bei der Anhäufung der Methylgruppen am Benzolkern ist es wohl denkbar, dass die Abspaltung der Acetylgruppe infolge sterischer Hinderung unterblieb.

Der Spaltung der tetraarylierten Hydrazine in Diphenylamin und Chloramin entsprechend, sollte man bei asym. Diphenylhydrazin, eine solche in salzsaures Ammon und Chloramin annehmen.

$$\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\!\!\rangle N \,.\, NH_2 \;\rightarrow\; \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!\rangle NCl + NH_4Cl$$

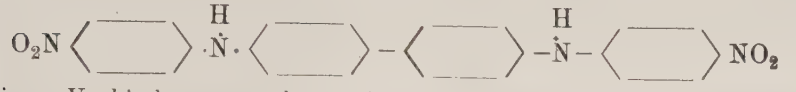
Bei den Versuchen, nun Ammoniak durch Erhitzen der Substanz mit wässriger Salzsäure auf ca. 100° abzuspalten, wurden neben Chlorammon und Amidodiphenylamin, so wenig erquickliche Substanzen gefunden, dass von ihrer Weiterverarbeitung abgesehen wurde.

Von der Betrachtung nun ausgehend, dass p. Nitroso- und o. p. Dinitrophenylhydroxylamin gegen Säuren beständig sind, sollte man bei der Säurespaltung von p-Mononitrotetraphenylhydrazin und p. p. Dinitrotetraphenylhydrazin das noch unbekannte Mononitrodiphenylhydroxylamin erhalten.



Doch hat es sich gezeigt — die Hydrazine wurden mit conc. Schwefelsäure zu spalten versucht — dass auch hier im wesentlichen, wie bei der Muttersubstanz dem Tetraphenylhydrazin selbst, die oben angeführte Benzidinumlagerung in p. Nitrophenylbenzidin resp. p. p. Dinitrodiphenylbenzidin stattfindet.

und



Diese Verbindungen geben mit alkoholischem Kali intensiv rot gefärbte Lösungen. Es dürften hier ähnliche Verhältnisse wie bei dem p. Nitrodiphenylamin vorliegen, das ja auch unter denselben Bedingungen Salze, die sich von dem chinoiden System

ableiten, zu bilden vermag.

und

Nur in geringem Umfange erleiden die nitrierten Tetraphenylhydrazine die normale Säurespaltung, wie das Auftreten von Diphenylamin resp. Nitrodiphenylamin beweisen; der zweite Tei des Moleküls ist dabei durch die Schwefelsäure in unauflösbarer Weise zerstört.

Eine noch grössere Beständigkeit an der Stickstoffstickstoffbindung zeigen die Azine. Sie stehen den tetraarylierten Hydrazinen strukturell sehr nahe. Während aber bei jenen die N-Nbindung, wie bei dem doppelmolekular gedachten Stickoxyd sehr locker ist, sind diese, wie Curtius [1]) und seine Schüler fanden, sehr stabile Verbindungen.

Es schien nun denkbar, dass geeignete Substituenten am Benzolkern auch hier die Haftfestigkeit vermindern könnten. Unter diesen Gesichtspunkten wurden eine Reihe neuer Vertreter dieser Gruppe geprüft. Trotz des verschiedenen Charakters, den die Substituenten hatten — es wurden Benzophenonketazin, die Ketazine des Fluerenons und des Michlerschen Ketons untersucht, machte sich keine Aenderung in der Festigkeit der Stickstoffstickstoffbindung geltend. Die Ketazine lösen sich fast unverändert in conc. Schwefelsäure, sind trotz ihres hohen Molekulargewichtes teilweise

[1]) Journ. f. pr. Chem. 63, 94.

unzersetzt destillierbar und werden unter dem Einfluss heisser Mineralsäuren nur in Hydrazin und Keton gespalten.

Das merkwürdig passive Verhalten dieser Körper findet eine gute Erklärung in der Struktur der Verbindungen. Durch innere Absättigung der Stickstoffatome gegeneinander, die bei dem conjugierten System, mit dem man es ja hier zu tun hat, stattfindet,

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\Big\rangle C=\overset{\cdots\cdots}{N}-\overset{\cdots\cdots}{N}=C\Big\langle\begin{matrix}R\\R\end{matrix}$$

wird die Festigkeit der N-Nbindung so gross, dass bei einem hydrolytischen Zerfall die Bildung von Hydrazin und Keton begünstigt wird. Die Haftfestigkeit des Stickstoffs nimmt also in folgender Reihenfolge zu.

$$O=N-N=O\,;\ \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\Big\rangle N-N\Big\langle\begin{matrix}R\\R\end{matrix};\ H_2N-NH_2\,;\ \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\Big\rangle C-N-N=C\Big\langle\begin{matrix}R\\R\end{matrix}$$

Eine weitere Möglichkeit zur Gewinnung diarylierter Hydroxylamine scheinen die Verbindungen von der Formel

$$Ar-N=N-\underset{\dot{O}H}{N}-Ar,$$

die von Bamberger [1]) dargestellten Azohydroxyamide zu bieten. Man sollte erwarten, dass beim Erhitzen derselben der Azostickstoff eliminiert, und Diarylhydroxylamin nach dem Schema

$$Ar-N=N.\underset{\dot{O}H}{N}-Ar \rightarrow Ar-\underset{\dot{O}H}{N}-Ar+N_2$$

entstehen würde. Doch hat es sich gezeigt, dass die Zersetzung allgemein nach dem Prinzip

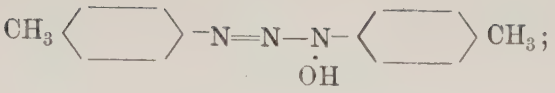
$$Ar-N=N-\overset{OH}{\dot{N}}-Ar \rightarrow ArNO+N_2+\text{Kohlenwasserstoff}$$

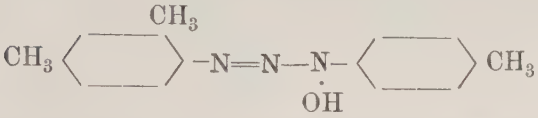
verläuft. Man erhält also Stickstoff, den entsprechenden Kohlenwasserstoff und die zugehörige Nitrosoverbindung; der Wasserstoff der Hydroxylgruppe wandert zu dem ihm entfernten Benzolkern.

Bei der Darstellung der Verbindungen durch Kuppeln von Diazoniumsalzen mit Arylhydroxylaminen, fand die Beobachtung Bambergers [1]) — er stellt einen Einfluss der Substituenten im Benzolkern auf die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Arylhydroxylaminen und Diazoniumlösungen fest — Bestätigung. Während sich Tolylazohydroxyanilid, Tolylazohydroxytoluidid und Xylylazohydroxytoluidid

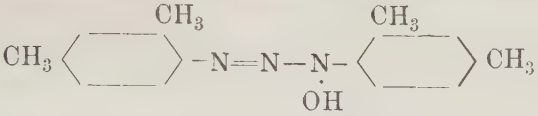
$$CH_3\Big\langle\begin{matrix}\text{———}\\\text{———}\end{matrix}\Big\rangle-N=N.\underset{\dot{O}H}{N}-\Big\langle\begin{matrix}\text{———}\\\text{———}\end{matrix}\Big\rangle\,;$$

[1]) Ann. 316, 267, vgl. auch Ann. 260, 229.





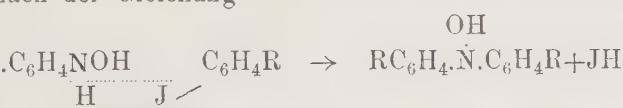
leicht bildeten, wurde bei der Gewinnung des Xylylazohydroxyxylidids



nurmehr in weit geringerer Ausbeute ein öliges Reaktionsprodukt erhalten, während Mesitylhydroxylamin, infolge sterischer Hinderung überhaupt nicht mehr die Fähigkeit besass, sich mit Diazoniumlösungen zu condensieren.

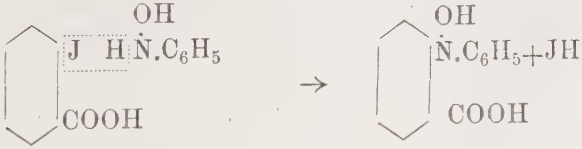
Da nun die angeführten Wege, durch Spaltungen von Hydrazinen oder ihnen strukturuell verwandten Körpern das β,β Diphenylhxdroxylamin oder ein Homologes desselben zu erhalten, nicht zum Ziele führten, wurde versucht es auf direkte Weise synthetisch darzustellen.

Man sollte es analog der Bildung von sekundärem Amin aus acetyliertem Amin und Jodaryl durch Jodwasserstoffabspaltung vermittels Kupferbronze und Pottasche, aus Arylhydroxylamin und Jodaryl nach der Gleichung

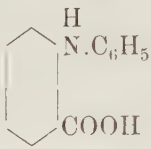


Trotz mehrfacher Versuche gelang diese Reaktion nicht. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass bei der Darstellung secundärer Amine wesentlich stärker und länger erhitzt werden darf wie im zweiten Falle, wo die Zersetzlichkeit des Arylhydroxylamins das Einhalten niederer Temperaturen bedingt.

Nachdem auch dieser Weg zu einem negativen Ergebnis geführt hatte, wurde die Einwirkung von Phenylhydroxylamin auf o. Jodbenzoësäure bei Gegenwart von Kupferpulver und Pottasche studiert. Die Gleichung

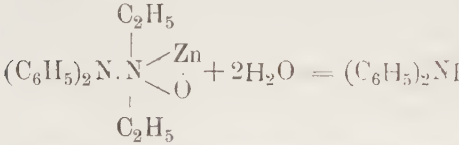


lässt die Bildung einer Carbonsäure des diphenylierten Hydroxylamins voraussehen. In Wirklichkeit erhielt man aber neben unveränderter o. Jodbenzoësäure als Reaktionsprodukte Azoxybenzol und Phenylanthranilsäure

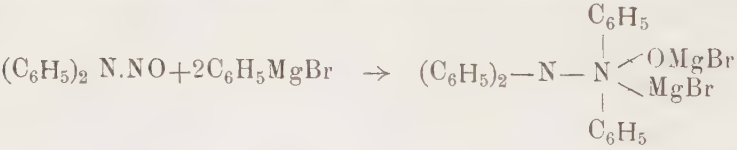


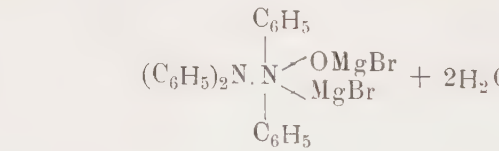
Der Mechanismus der Reaktion lässt sich wohl so deuten, dass man annimmt, dass zuerst gebildeter Hydroxylaminkörper durch Phenylhydroxylamin zur Phenylanthranilsäure reduziert, während letzteres dabei zu Azoxybenzol oxydiert wird.

Eine weitere Aussicht auf die Gewinnung des lange gesuchten Körpers bot die Uebertragung der von Lachmann [1]) mit Erfolg zur Darstellung secundärer aliphatischer Hydroxylamine angewandten Methode. Bei der Behandlung der Einwirkungsprodukte von Diphenylnitrosamin auf Zinkalkyl mit Wasser erhielt er Diphenylamin und Dialkylhydroxylamin.



Dieser Reaktion analog, sollte man aus Diphenylnitrosamin und Brombenzolmagnesium folgenden Reaktionsvorgang erwarten.





$$(C_6H_5)_2 + NH(C_6H_5)_2NOH + 2MgBrOH.$$

Leider führte auch dieser Versuch nicht zum Ziel. Statt des erwarteten Diphenylhydroxylamins, erhielt man neben reichlich viel Diphenylamin das schon von Busch [2]) dargestellte und näher beschriebene Triphenylhydrazin. Die Reaktion verlief also

[1]) Ber. 33, 1022.
[2]) Ber. 40, 2099.

vollkommen gleich der Einwirkung von Diäthylnitrosamin auf Brombenzolmagnesium, bei der Wieland und Fressel [1]) auch zu dem entsprechenden Hydrazin, dem Diäthylphenylhydrazin kamen. Ausser Diphenylamin entsteht noch Phenol. Die Bildung des Triphenylhydrazins dürfte wohl nach der Gleichung

$$(C_6H_5)_2\,N\,.\,NO + C_6H_5\,Mg\,Br \rightarrow (C_6H_5)_2\,N\,.\,N\,O\,Mg\,Br$$

$$(C_6H_5)_2\,N.N\begin{matrix}\diagup O\,Mg\,Br\\ \diagdown C_6H_5\end{matrix} + H_2O \rightarrow (C_6H_5)_2N.N\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown C_6H_5\end{matrix}\begin{matrix}\diagdown C_6H_5\\ \\ \end{matrix} + Mg\,Br\,OH,$$

wobei letzteres bis jetzt vergeblich gesuchtes Oxyhydrazin sofort in Triphenylhydrazin übergeht, verlaufen. Auf jeden Fall muss bei vorliegender Reaktion sich nur ein Molekül Brombenzolmagnesium an ein Molekül Diphenylnitrosamin addieren. Das mit zwei Halogenbenzolmagnesium in Verbindung getretene Diphenylnitrosamin müsste bei der Zerlegung mit Wasser nur Diphenylamin und Diphenylhydroxylamin oder dessen Veränderungsprodukt ergeben; Triphenylhydrazin lässt sich nicht gut aus dieser Verbindung entstanden denken Das gebildete Diphenylamin ist sicherlich als Reduktionsprodukt des primär entstandenen Diphenylhydroxylamins hervorgegangen. Ihm steht das aus der Brombenzolmagnesiumverbindung gebildete Phenol im Oxydationswert gegenüber. Dass Diphenylhydroxylamin in der Lösung vorhanden war, zeigte sich in der starken Reduktionswirkung, die dieselbe gegenüber ammoniakalischer Silberlösung schon in der Kälte ausübte. Seine Isolierung ist aber unmöglich, wenn es in geringer Menge neben viel Diphenylamin auftritt.

Als Nitrosamin wurde nun an Stelle des Diphenylnitrosamins, Nitrosocarbazol auf Brombenzolmagnesium einwirken gelassen. Bei der raschen Depolymerisation,[2]) die dasselbe an der N-Nbindung erleidet, war zu erwarten, dass man hier schneller zum Ziele gelangte. Ein Hydrazin hatte sich auch in der Tat nicht gebildet. Als Endprodukte traten Carbazol und Diphenylamin auf. In dieser Reaktion hat man damit in manchen Fällen vielleicht eine nützliche neue Methode zur Darstellung schwer zugänglicher Diarylmine. Die vielfach ausgeführten Versuche, durch Einwirkung vona Diphenylnitrosamin auf verschiedene Brombenzolmagnesiumverbindungen ein Diaryhydroxylamin zu erhalten, hatten immer dasselbe negative Ergebnis.

Es wurden nun wieder die schon von Wieland und Gambarjan

---

[1]) Ber. 44, 898.

[2]) Privatmitteilung.

oftmals ausgeführten Reaktionen, die Einwirkung von Stickdioxyd auf Halogenbenzolmagnesium aufgenommen. Doch liessen sich auch jetzt, trotzdem die Versuchsbedingungen in mannigfaltiger Weise variiert wurden, nur Substanzen mit so wenig erfreulichen Eigenschaften isolieren, dass auf weitere Versuche in dieser Richtung verzichtet werden musste. Auch die Anwendung von Nitrosylchlorid an Stelle des Stickstoffdioxydes führte zu keinem besserem Resultate. Auch hier entstanden neben viel Diphenylamin nicht weiter untersuchte schmierige Produkte.

Bei der Einwirkung von Nitrosobenzol auf Phenylmagnesiumbromid hatten Wieland und Gambarjan nur ein Additionsprodukt von Nitrosobenzol an die Halogenverbindung erhalten; bei der Zerlegung desselben durch Wasser fanden sie das Nitrosobenzol unverändert wieder vor. Diese Reaktion wurde nun nochmals unter vielfachen Abänderungen der Mengenverhältnisse durchstudiert. Es wurden immer schön hellrote Lösungen erhalten, die ammoniakalisches Silber stark reduzierten; trotzdem konnten zunächst nur Diphenylamin und Phenol nachgewiesen werden. Bei einer quantitativen Bestimmung des secundären Amins zeigte es sich nun, dass die gefundene Menge desselben 76% der Theorie betrug. Bei dem Verhältnis der angewandten Mengen ($2^1/_2$ Mol Phenylmagnesiumbromid auf 1 Mol Nitrosobenzol) wurde nie unverbrauchtes Nitrosobenzol bemerkt. Nach vielfachen Versuchen gelang es denn auch endlich das lange gesuchte *p,p* Diphenylhydroxylamin aus Nitrosobenzol und Phenylmagnesiumbromid darzustellen. Die Reaktion verläuft im Sinne folgender Gleichung:

$$C_6H_5\,NO + C_6H_5\,Mg\,Br = C_6H_5\,N\begin{matrix}\diagup O\,Mg\,Br\\ \diagdown C_6H_5\end{matrix}$$

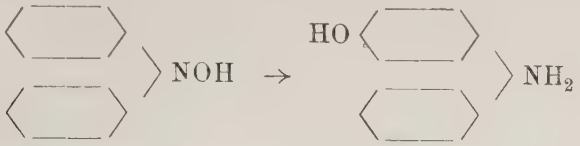
$$(C_6H_5)_2\,NO\,Mg\,Br + H_2O = (C_6H_5)_2\,NOH + Mg\,Br\,OH.$$

Die Darstellungsweise ist nach dem im experimentellen Teil näher beschriebenen Verfahren äusserst einfach, und gibt bis zu 50% der Theorie Ausbeute an reiner Substanz. Doch sei ausdrücklich darauf hingewiesen, dass in keinem einzigen Punkt von dieser Darstellungsweise abgewichen werden darf, da sonst entweder die Reaktion anders verläuft, oder die Isolierung der sehr zersetzlichen Substanz unmöglich ist.

In ihrem äusseren Habitus ist die Verbindung dem Phenylhydroxylamin sehr ähnlich, sie stellt einen schön krystallisierten Körper vom Schmelz- und Zersetzungspunkt 60° dar. Diphenylhydroxylamin ist eine neutrale Substanz, während die dialkylierten Hydroxylamine stark basische Natur besitzen. Eine Umwandlung,

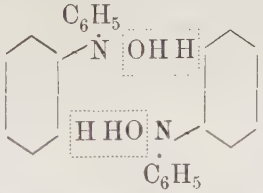
entsprechend der Bildung von p. Oxyamidobenzol aus Phenylhydroxylamin, durch verd. Säuren, also:

$$C_6H_5NOH \rightarrow H_2N.C_6H_4.OH \ ;$$

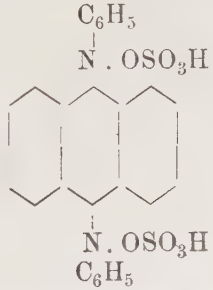


konnte nicht beobachtet werden.

Der Hydroxylamincharakter äussert sich in der Reduktionswirkung gegenüber ammoniakalischer Silberlösung, die in der Kälte schon geschwärzt wird. Mit conc. Schwefelsäure gibt es sofort die bekannte Blaufärbung, die Diphenylamin mit conc. Schwefelsäure auf Zusatz einer Spur Nitrit zeigt. Es ist also jetzt der Verlauf dieser Reaktion [1]) mit voller Sicherheit festgelegt. Das durch Oxydation von Diphenylamin mit salpetriger Säure zuerst auftretende Tetraphenylhydrazin wird gespalten in Diphenylamin und Diphenylhydroxylamin; dieses kondensiert sich sofort zum Phenoperazin



das seinerseits zum orthochinoiden Sulfat durch Diphenylhydroxylamin selbst oxydiert wird.



Von den Kondensationsreaktionen, die Diphenylhydroxylamin, in Parallele mit salpetriger Säure, erfordert, wurde genauer die Reaktion mit asymmetrischem Diphenylhydrazin studiert, und zwar unter Berücksichtigung folgenden Zusammenhanges. Vor zwei Jahren haben Wieland und Wecker [2]) bewiesen, dass der violette

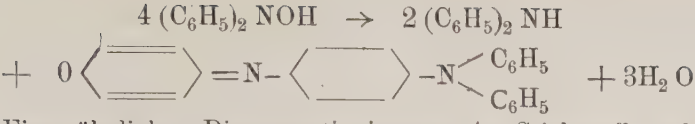
[1]) Ber. 41, 3500. Ann 381, 210.
[2]) Ber. 43, 3260.

Farbstoff, der bei der Oxydation von Diphenylhydrazin entsteht, identisch ist mit dem Chlorhydrat des Chinonanildiphenylhydrazons

Für seine Bildung wurde angenommen, dass es durch Kombination von zuerst entstehendem Diphenylhydroxylamin mit überschüssigem Diphenylhydrazin gebildet werde. Die Reaktion sollte zuerst zum Tetraphenyltriazan führen:

Dieses sollte sich nach Art der Diazoamidokörper umlagern zu

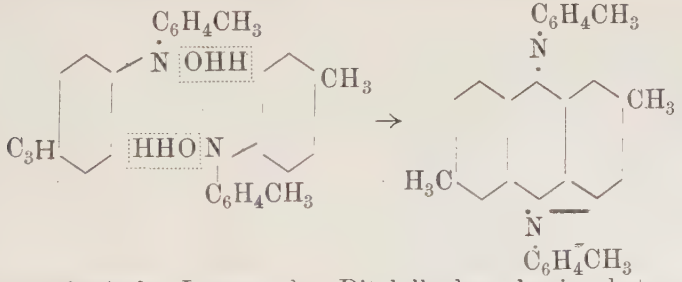
und aus dieser Lenkoverbindung sollte durch Oxydation das Farbsalz hervorgehen. Der gleiche Farbstoff konnte auch gewonnen werden, als die Spaltung von Tetraphenylhydrazin durch Eisessig bei Gegenwart des salzsauren Diphenylhydrazins vorgenommen wurde. Dadurch wurde die Annahme des intermediären Auftretens von Diphenylhydroxylamin bei der Säurespaltung des Tetraphenylhydrazins sehr wahrscheinlich gemacht, ausserdem aber der oben geschilderte Verlauf der Farbstoffbildung bei der Oxydation des Diphenylhydrazins ziemlich sicher beweisen. Auch das freie Diphenylhydroxylamin lässt sich mit salzsaurem Diphenylhydrazin zu dem Farbstoff von Wieland und Wecker kondensieren, und bestätigt somit endgültig den angenommenen Reaktionsverlauf. An sich könnte bei dieser Kondensation nur die Lenkoverbindung auftreten; die Oxydation zum Farbstoff wird vom überschüssigen Diphenylhydroxylamin besorgt, das hierbei in Diphenylamin übergeht. Diese Oxydationswirkung zeigt die Analogie des Körpers mit der salpetrigen Säure von einer neuen Seite. Hierher gehört auch der Zerfall, den Diphenylhydroxylamin beim Aufbewahren erleidet. Die Hälfte der Verbindung findet sich als Diphenylamin vor, der andere Teil konnte in Form eines salzsauren Satzes einer blauen Farbbase erhalten werden. Ob dieselbe als Chinoniminfarbstoff anzusprechen ist, wurde noch nicht festgestellt. Für ein Derivat des Chinonimins spricht das Auftreten von Chinon beim Kochen desselben mit Säuren bei gleichzeitiger Gegenwart eines Oxydationsmittels. Der Reaktionsvorgang liesse sich dann wohl so formulieren:



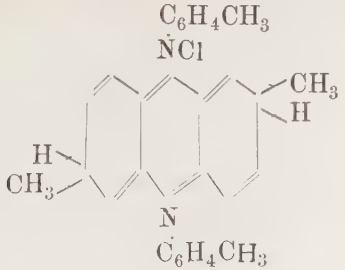
Eine ähnliche Disproportionierung in Stickstoff und Salpetersäure findet ja auch bei der Zersetzung der salpetrigen Säure statt.

Ausser dem Diphenylhydroxylamin wurde auch das p. Ditolylhydroxylamin dargestellt. Die Eigenschaften stimmen mit denen des Diphenylhomologen überein. Die Reaktionen verlaufen denen des ersteren Körpers vollkommen analog. Die Bildung eines Farbstoffs aus Ditolylhydrazin und Ditolylhydroxylamin kann infolge der p-ständigen Methylgruppen nicht mehr stattfinden. Die Umlagerungen den Diazoamidoverbindungen entsprechend sind hier nicht möglich Diese Annahme wurde durch den Versuch bestätigt.

Von den Kondensationen interessierte vor allem die Bildung des Tolazins. Bei der Säurespaltung von Tetratolylhydrazin wurde neben p-Ditolylamin, Ditolyldihydrotolazin erhalten, eine Verbindung, die durch ihre merkwürdige Salzbildung [1]) auffiel. Für ihre Entstehung wurde angenommen, dass sie aus dem primär auftretenden Ditolylhydroxylamin unter Wasserstoffabspaltung nach folgendem Schema sich bilde:



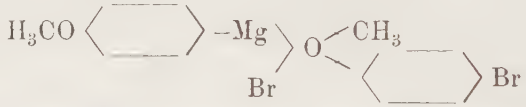
Die ätherische Lösung des Ditolylhydroxylamins hat nun mit ätherischer Salzsäure, wie bei der Spaltung von Tetratolylhydrazin, das olivgrüne Salz des Tolazins von der unzweifelhaften Struktur



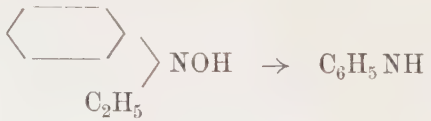
[1]) Ber. 41, 3483.

gegeben, so dass die Interpretation jenes Vorganges einwandfrei bewiesen ist.

Die Darstellung des homologen Dianisylamins gelang bis jetzt noch nicht. An Stelle der sonst hellrot gefärbten Aetherlösungen, erhielt man hier fast farblose Lösungen und einen mehr oder wenig dunkel gefärbten Rückstand. Derselbe gab nach dem Zersetzen mit Eis und Aufnahme in Aether wohl auch eine ammoniakalische Silberlösung reduzierende, dunkelblau gefärbte Aetherlösung; doch konnte daraus nicht das Dianisylhydroxylamin isoliert werden. Auffallend war nun folgendes. Die Bromanisolmagnesiumverbindungen gaben in ätherischer Lösung mit Nitrosoanisol sowohl, wie mit Nitrosobenzol in Aether unlösliche Reaktionsprodukte; Brombenzolmagnesium mit Nitrosoanisol hingegen lieferte so eine braunrote Aetherlösung, die nach dem Zersetzen mit Eis schön hellrot gefärbt war, aus der allerdings noch nicht das Phenylanisylhydroxylamin isoliert werden konnte Vielleicht lässt sich das merkwürdige Verhalten so erklären, dass bei der Bildung der Grignardverbindung der Methyläther des Bromphenols, das Bromanisol, an Stelle des Aethyläthers eine Oxoniumverbindung von folgender Art einging



Als weiteres Homologe wurde das Aethylphenylhydroxylamin dargestellt In seinen Eigenschaften steht es den dialkylierten Hydroxylaminen noch ziemlich nahe, es besitzt noch basische Eigenschaften, — als salzsaures Satz geht es in wässrige Lösung, — es ist im Vakuum unzersetzt destillierbar. Bei der Reduktion erhält man glatt Aethylanilin.



Cyanarylhydroxylamine.

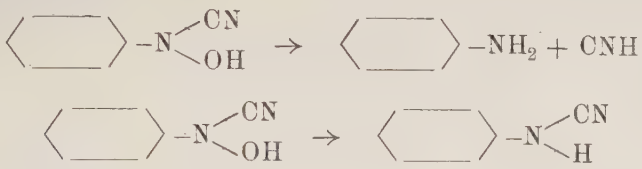
Im Verlaufe der Darstellungsversuche secundärer Hydroxylamine wurde ferner das von Wieland erhaltene Cyanphenylhydroxylamin [1])

auf sein Verhalten näher untersucht. Wenn die Verbindung auch aus dem Rahmen der anderen bis jetzt besprochenen Hydroxyl-

[1]) Ber. 37, 1440.

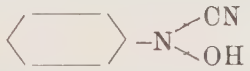
amine fällt, so konnten doch eine Reihe interessanter Tatsachen festgestellt werden.

Die freie Base zeichnet sich durch ihre grosse Unbeständigkeit aus; selbst ganz rein, zerfällt sie binnen kürzester Frist exposionsartig unter gleichzeitiger Bildung von Isonitril. Eine Verbrennung war trotz schnellster Arbeit nicht ausführbar; doch konnte ihre Konstitution durch Reduktion mit Sicherheit festgestellt werden. Sie führt zu Anilin, Blausäure und Phenylcyanamid nach den Gleichungen:

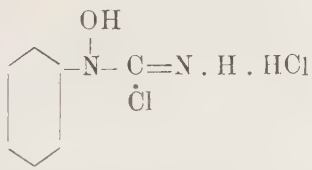


Die Konstitution ist also damit aufgeklärt. Zu demselben Resultate kommt man auch bei seinem Homologen dem Tolylcyanhydroxylamin. Auch hier gelang die Verbrennung der freien Base nicht. Zur Kenntnis der diarylierten Hydroxylamine tragen diese an β Stelle mit der stark negativen Cyanpruppe beladenen Hydroxylamine nicht viel bei; sie vermögen nicht auf Zugabe starker Säuren Azine zu bilden.

Bemerkenswert ist noch, dass die freie Base im Gegensatz zum salzsauren Salze keine blaue Eisenchloridreaktion gibt. Es muss also hier ein Konstitutionsunterschied vorliegen, der sich so erklären lässt, dass man für die freie Base die oben angegebene Konstitution



annimmt, während das Salz, das sich langsam aus derselben bildet, als Imidchloridchlorhydrat von der Konstitution



aufgefasst wird. Damit steht auch die Tatsache in vollem Einklang, dass die wässrige Lösung des Chlorhydrates bei gelindem Erwärmen (50° – 55°) durch nicht umkehrbare hydrolytische Spaltung, die zersetzliche Base fallen lässt, die nun wieder ihrerseits in

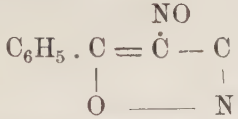
[1]) Ber. 37, 1440.

ätherischer Lösung in das beständige Chlorhydrat umgesetzt werden kann. Die Cyanarylhydroxylamine sind ebensowenig wie die Diarylhydroxylamine Basen; die Salzbildung erfolgt erst auf Grund der oben angegebenen Additionsreaktion.

Anhang.

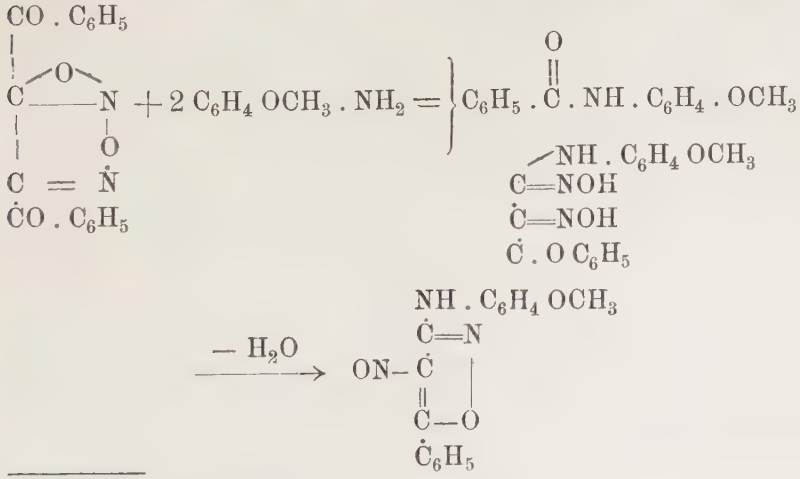
Nitrosoisoxazole.

Unter vielen anderen Nitrosokörpern wurde auch p. Anisidinonitrosophenylisoxazol



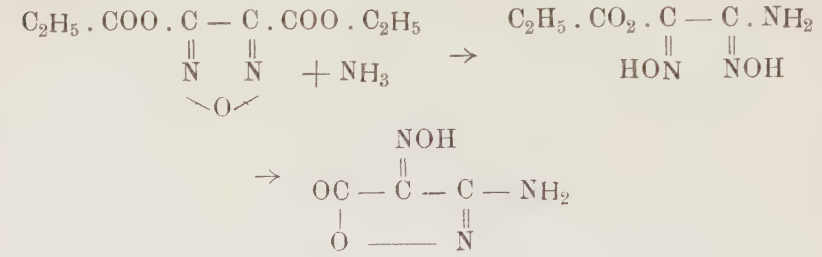
auf Halogenbenzolmagnesium einwirken lassen. Es sollte dabei gleichzeitig die von Wieland und Gmelin[1]) angenommene Struktur bestätigt werden. Bei der Grignard'schen Reaktion entsteht nur ein Anlagerungsprodukt, das beim Zersetzen mit Wasser wieder die Nitrosoverbindung liefert.

Die Substanz erhält man bei der Einwirkung von p-Anisidin auf Dibenzoylfuroxan über das sehr unbeständige Amidoxim:



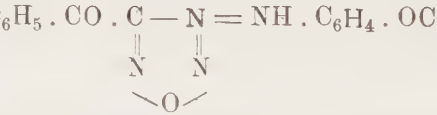
[1]) Ann 358, 36; 367, 52 u. 80.

Neben der Nitrosoverbindung entsteht Benzanisidid. Die Reaktion verläuft ganz analog der von Wieland und Gmelin genau untersuchten Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf Furoxancarbonester. Dort geht die Bildung, (es sei als Beispiel die Reaktion von Ammoniak auf Furoxandicarbonsäureester gewählt) nach Abspaltung einer Estergruppe (in Form von Urethan) über ein unbeständiges Amidoxim zu einem amidierten Isonitrosoisoxazolon



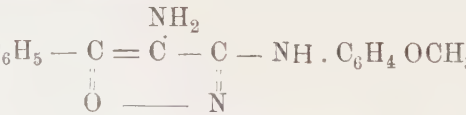
In unserem Falle wird zunächst eine Benzoylgruppe als Benzanisidid abgespalten und ein zweites Molekül Anisidin tritt an die freie Seite des Furoxanringes unter Bildung des unbeständigen Amidoxims, das direkt unter Wasserabspaltung, wozu die Isonitrosogruppe ihr Wasserstoffatom hergibt, in das β Nitrosoisoxazol übergeht.

Dass der Verbindung die Konstitution eines Nitrosokörpers zukommt, und sie nicht die von Boeseken [1]) angenommene Struktur eines Furazanes



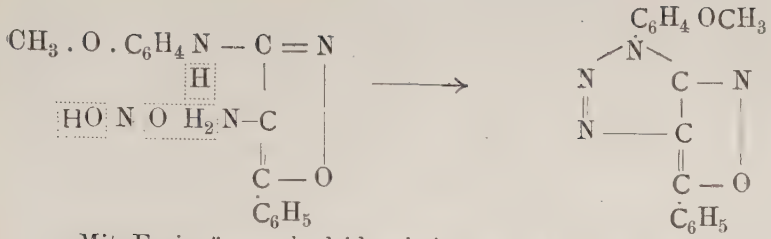
besitzt, konnte auch in dieser Reihe mit Sicherheit festgestellt werden.

Bei der Reduktion der Substanz erhält man das β-Amido-γ.p-anisidino-α-phenylisoxazol

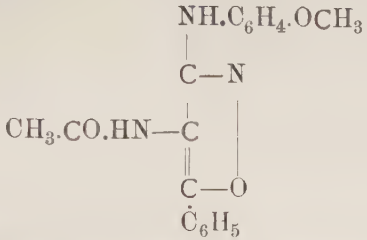


Die Base gibt in Eisessiglösung auf Zusatz von Natriumnitrit wohl zunächst eine Diazoverbindung, die aber direkt unter Wasserabspaltung in das beständige Phenyl - p - anisyl - β - γ - gem.-triazoloisoxazol übergeht.

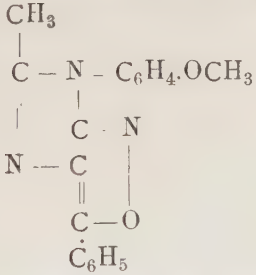
[1]) Rec. trav. chim, 29, 275.



Mit Essigsäureanhydrid erhält man aus der Base die Mono acetylverbindung

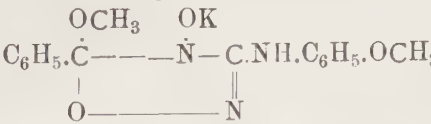


nicht den dem Triazol entsprechenden Doppelring des Glyoxalins-



Die Nitrosoverbindung zeigt in ihren sonstigen Reaktionen, die von Boeseken an den Homologen festgestellten Veränderungen. Bei längerem Kochen mit Alkohol tritt neben einer tiefer gehenden Spaltung, bei der Benzoësäureester und Blausäure auftreten, eine Umlagerung in das isomere Azoxim auf.

Mit Alkalien wird es rückläufig zu Salzen des Amidoxims gespalten. Dieselben geben Eisenchloridreaktion. Alkoholisches Kali lagert sich an, unter Bildung von



Diese Verbindung gibt keine Eisenchloridreaktion mehr, doch geht sie auf Säurezusatz noch rascher, wie die Alkalisalze des Amidoxims wieder in die Nitrosoverbindung zurück.

Neben diesen Reaktionen wurde noch kurz die Einwirkung sekundärer Amine auf Dibenzoylfuroxan angesehen, da Boeseken [1]) eine Reaktion dabei nicht beobachtet hat, und dies zur Trennung primärer und sekundärer Amine vorschlägt. Bei dem einen Versuche, der mit Piperidin ausgeführt wurde, konnte jedoch eine kräftige Reaktion festgestellt werden. Die secundären Amine zeigen also auch gegen Dibenzoylfuroxan dasselbe Verhalten wie gegen Furoxandicarbonsäureester. [2])

---

[1]) Rec. trav. chim. 16, 301.
[2]) Ann. 367 84.

Experimenteller Teil.

Versuche zur Darstellung von m. Dixylylamin und Dimesitylamin.

Das m. Dixylylhydroxylamin und das Dimesitylhydroxylamin sollten aus den entsprechenden Hydrazinen, dem Tetraxylylhydrazin und Tetramesitylhydrazin, durch hydrolytische Spaltung gewonnen, die Hydrazine durch Oxydation der Diarylamine erhalten werden.

Zur Darstellung des m-Dixylylamins wurden 6,6 g Jodxylol 4,9 g Acetylxylidin, 2 g Kaliumcarbonat, 0,1 g Kupferbronze, etwas Jod und Jodkalium in 35 ccm Nitrobenzol 24 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das Lösungsmittel wurde mit Wasserdampf abgetrieben und der Rückstand mit Aether mehrmals durchgeschüttelt. Die wässrige Lösung reagierte nicht mehr alkalisch. Nach Abdampfen des getrockneten Aethers hinterblieb eine dunkel gefärbte Masse. Man hat sie wohl als Acetyldixylylamin anzusprechen. Doch gelang es nicht daraus durch Verseifen das Dixylylamin zu erhalten. 2 g wurden 12 Stunden mit alkoholiger Kalilauge gekocht. Machte man dann die Lösung sauer, ätherte aus, und entfernte den Alkohol durch mehrmaliges Durchschütteln mit Wasser, so gab die getrocknete Aetherlösung mit ätherischer Salzsäure keinen Niederschlag. Selbst ein Verseifungsversuch mit alkoholigem Kali im Einschlussrohr, das während zwei Stunden auf einer Temperatur von 110° gehalten wurde, lieferte nicht das secundäre Amin. Ein analag angestellter Versuch in der Reihe des Mesitylens lieferte dasselbe negative Resultat.

Versuch zur Abspaltung von Ammoniak aus as.-Diphenylhydrazin.

Um zu Diphenylhydroxylamin zu gelangen, wurde as.-Diphenylhydrazin zu spalten versucht. 2 g Hydrazin mit 15 ccm 25 % Salzsäure wurden zwei Stunden im Einschlussrohr auf 110° erhitzt. Es hatte, wie der Nachweis mit Curcumapapier ergab, eine Ammoniakabspaltung stattgefunden. Nach zwölfstündigem Stehen der salzsauren Lösung und häufigem Digerieren des Niederschlags, wurde davon abfiltriert. Die Lösung besass eine blauviolette, der Rückstand eine grüne Farbe. Letzterer erwies sich nach dem Umkrystallisieren als unverändertes Ausgangsmaterial. Ein Teil der sauren Lösung wurde mit Soda alkalisch gemacht, ausgeäthert, und nach Entfernen des Lösungsmittels in Gasolin aufgenommen. Diese Lösung hinterliess nach dem Verdunsten einen nicht krystallinen Rückstand, der im wesentlichen aus Amidodiphenylamin bestand. Die salzsaure Lösung desselben gab mit Eisenchlorid das grüne Emeraldinchlorhydrat, mit Ammoniak zeigte sie die blaue Farbe der Base.

Zur Kenntnis der Ketazine.

Die Ketazine stehen den tetraarylierten Hydrazinen strukturell nahe, trotzdem zeigen sie nicht analog den Hydrazinen leichte Spaltbarkeit der N-Nbindung. Verschieden substituierte Vertreter dieser Klasse wurden nun auf die Haftfestigkeit der N-Nbindung untersucht. Das Azin des Benzophenons blieb selbst unter dem Einfluss conc. Schwefelsäure unverändert, beim Erwärmen trat Hydrazin und Keton auf.

Auffallend ist die Farblosigkeit des Benzophenoketazins, — das Pulver unterscheidet sich in nichts von einer völlig farblosen Substanz — wenn man bedenkt, dass das um zwei Phenylgruppen ärmere Benzalazin deutlich gelb gefärbt ist. Die Lösungen des Benzophenonketazins sind dagegen gelb, und zwar steigt die Intensität bei gleicher Konzentration in folgender Reihenfolge der Lösungsmittel: Aethylalkohol, Aether, Aceton, Benzol, Chloroform, die Intensität in Benzol ist etwa doppelt so gross, als in Alkohol. Es liegen also im Prinzip ähnliche Verhältnisse vor wie bei der Pikrinsäure[1]) die, wie viele Nitrokörper mit Lösungsmitteln farbige Verbindungen einzugehen vermag. Benzophenonketazin zeigt, wie auch die unten beschriebenen Ketazine, ausgesprochen die Eigenschaften der Halochromie, indem es ähnlich wie Dibenzalaceton [2])

[1]) Chem. Zeit. 1907 55.
[2]) Ber. 35 1190.

Halogenwasserstoffsäuren zu gefärbten Halogenhydraten addiert; man erhält aus Diphenylketazin mit Salzsäuregas ein citronengelb gefärbtes Salz; mit Brom entsteht ein feurig orangefarbenes Additionsprodukt.

Fluerenonhydrazon.

4 g Fluerenon, 1,6 g Hydrazinhydrat werden in 1 ccm abs. Alkohol ca. zwei Stunden auf Wasserbadtemperatur gehalten. Nach zweimaligem Umkrystallisieren des erhaltenen Rohproduktes aus Alkohol erhält man das Hydrazon in guter Ausbeute (3 g), in Form gelber Blättchen vom Schmp. 149°. Es ist leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform, Aceton, wenig in kaltem Alkohol. Mit Salzsäuregas erhält man das tiefer gelb gefärbte Chlorhydrat der Base

0.0910 g Sbstz. gaben 11.8 ccm N (16° 721 mm)

$C_{13}H_{10}N_2$ Ber 14.43% N. Gef. 14.49% N.

In conc. Schwefelsäure löst sich das Hydrazon mit roter Farbe und lässt aus der Lösung auf Wasserzusatz einen gelben Niederschlag fallen. Es tritt bei der Reaktion Spaltung in Hydrazin und das Keton auf; der Niederschlag gab in ätherischer Lösung nicht mehr das gelb gefärbte Salz des Hydrazons. In alhoholischer Lösung reduziert das Hydrazon nach kurzem Kochen ammoniakalische Silberlösung.

Azin des Fluerenons.

1,5 g Fluerenonhydrazon wird in Alkohol gelöst, mit der berechneten Menge, 2,1 g Jod in Alkohol versetzt und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Unter Stickstoffentwicklung entsteht quantitativ Fluerenonketazin (1,4 g). Ebenso lässt es sich durch Oxydation mit Chinon erhalten. 0,3 g Chinon wurden zu einer Lösung von 0,5 g Hydrazon in 3 ccm Alkohol gegeben und kurze Zeit erwärmt; der Niederschlag, der sich gebildet hatte, wurde vom Alkohol getrennt, nochmals mit Alkohol aufgekocht und dann aus Xylol umkrystallisiert. So wird die Verbindung in prächtig dunkelroten Nadeln erhalten, die lebhaften blauen Oberflächenglanz zeigen; die Farbe des Pulvers ist ziegelrot. Schmp. 259°. Die Löslichkeit ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln gering.

0,1012 g Sbtz. gaben 0,3258 g CO_2 und 0,0422 g H_2O

0.0696 g Sbtz. lieferten 4.85 ccm N (18° 717 mm)

$C_{26}H_{16}N_2$ Ber. 87.64% C. 4.49% H. 7.86% N

Gef. 87.80% C. 4.66% H. 7.69% N.

In conc. Schwefelsäure löst sich das Azin mit purpurroter Farbe, und wird durch Wasser fast vollständig unverändert wieder ausgefällt. Aus 0,5 g Azin wurden 0,4 g Azin zurückerhalten;

zum geringen Teil trat Zersetzung unter Stickstoffentwicklung ein, wobei sich wohl der Kohlenwasserstoff

Dibiphenylenäthylen gebildet hat. Chlorwasserstoff wird von dem Azin nicht aufgenommen; in kleinen Mengen ist es unzersetzt destillierbar.

Reduktion des Fluerenonketazines.

0,2 g Azin wurden in Eisessig gelöst und mit Zinkstaub bis zur Entfärbung der rotgelben Lösung versetzt; schliesslich wurde noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung wurde nach dem Verdünnen mit Wasser alkalisch gemacht und das Reduktionsprodukt in Aether aufgenommen. Aus der getrockneten Aetherlösung fiel auf Zusatz ätherischer Salzsäure das Chlorhydrat der Base, das den Zersetzungspunkt 216° des 9-Amidofluorens zeigte. Die Base zeigte den richtigen Schmelzpunkt 54°.

Hydrazon vom Michlerschen Keton.

5 g Keton, 1 g Hydrazinhydrat, 1 ccm abs. Alkohol werden 6 Stunden im Einschlussrohr auf 180° gehalten. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man das Hydrazon in schönen hellgelben Nadeln vom Schmp. 150°. Ausbeute 4,6 g. An der Luft wird die Base infolge Carbonatbildung dunkler Die Eisessiglösung ist orangerot. Die Lösungen vertiefen auf Säurezusatz ihre Farben. Ammoniakalische Silberlösung wird von dem Hydrazon in der Wärme reduziert.

0.1842 g Sbstz. lieferten 32.8 ccm N (17° 720 mm)

$C_{17}H_{22}N_4$ Ber. 19.86% N. Gef. 19.80% N.

Löst man 0,56 g Hydrazon in abs. Alkohol und gibt dazu in der Wärme die äquimolekulare Menge 0.21 g Benzaldehyd, so fällt nach dem Erkalten der Lösung die Benzylidenverbindung ölig aus, wird aber beim Reiben fest. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man den Körper in hellorangegelben Nadeln vom Schmp 141°. In Benzol ist er spielend, in Alkohol mässig leicht löslich.

0.0986 g Sbstz. lieferten 13,7 ccm N (20° 715 mm)

$C_{20}H_{26}N_4$ Ber. 15.14% N. Gef. 15.19% N.

Die Base löst sich nicht mehr in verdünnter Essigsäure, dagegen mit orangegelber Farbe in verdünnten Mineralsäuren; die

Lösungen tingieren stark. Beim Kochen der sauren Lösung wird zuerst Benzoldehyd abgespalten.

Ketazin vom Michlerschen Keton.

Die Oxydation mit Jod führt hier nicht zum Ziel, auch Quecksilberoxyd wirkt bei mittlerer Temperatur äusserst langsam. Man kann die Oxydation durch Zusatz von wenig Jod beschleunigen. 2,8 g Hydrazon werden in Xylollösung durch allmähliche Zugabe von 5 g frisch gefälltem Quecksilberoxyd erst in der Kälte, dann bei steigender Temperatur oxydiert; zuletzt wird aufgekocht und heiss vom Quecksilberoxyd abfiltriert. Das langsam auskrystallisierende Azin wird aus siedendem Xylol zweimal umkrystallisiert und so in prachtvollen braunroten Prismen erhalten Schmp. 253°. Die Farbe des Pulvers ist orangegelb.

0.0664 g Sbstz. gaben 0.1868 g CO_2 und 0.0440 g H_2O
0.0760 g Sbstz. lieferten 10.8 ccm N (20° 722 mm)

$C_{34}H_{40}N_6$ Ber. 76.69% C. 7.52% H. 15.78% N
Gef. 76.72% C. 7.41% H. 15.68% N.

In verdünnten Säuren löst sich das Azin mit lichtroter Farbe; trotz der Farbvertiefung gegenüber dem Hydrazon und dem Auramin tingieren die Lösungen weit schwächer als die jener Basen. Die Lösung in Eisessig ist feurigrot. Konz. Schwefelsäure löst nahezu farblos; gibt man dazu ein Stückchen Eis, so tritt die lichtrote Farbe des normalen Salzes auf. Weiterer Zusatz von Wasser bewirkt infolge der eintretenden Erwärmung Spaltung in Hydrazin und Michlers Keton. Die Chloroformlösung gibt mit Brom einen prachtvollen aber unbeständigen grünblauen Farbstoff. Versetzt man die alkoholische Lösung mit Bromwasser und verdünnt mit Wasser, so erhält man einen blaugrünen Niederschlag.

Versuche mit Diazooxyamidokörpern.

Ein weiterer Weg zu den diarylierten Hydroxylaminen war in den Verbindungen

$$Ar - N = N - \dot{N} . Ar$$
OH

geboten. Es wurden eine Reihe derartiger Körper dargestellt, und versucht daraus durch Abspaltung des Azostickstoffs das entsprechende Hydroxylamin zu erhalten.

Tolylazohydroxyanilid.

5,3 g Toluidin werden in salzsaurer Lösung mit 3,6 g Natriumnitrit diazotiert. Die Diazoniumlösung mit einer salzsauren Lösung von 5,4 g Phenylhydroxylamin unter Eiskühlung gekuppelt, liefert einen Körper, der nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol in schönen goldgelben Nadeln herauskommt und einen Schmelzpunkt unter darauffolgender Zersetzung bei 132°—133° hat. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

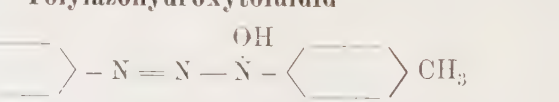
0.1563 g Sbstz. lieferten 28.5 ccm N (20° 722 mm)

$C_{13}H_{13}N_3O$ Ber. 18.50% N Gef. 18.74% N.

Der Körper ist in Säuren und wässrigen Alkalien unlöslich. Er zeigt in alkoholischer Lösung eine grüne Eisenchloridreaktion.

2 g des Körpers wurden mit der achtfachen Menge Seesand gut gemischt und im Oelbade etwa 15 Minuten auf einer Tempeperatur von 132° gehalten. Eine Mischung mit Sand ist von Vorteil, weil es so gelingt, die stürmische Zersetzung zu vermeiden. Bei der Reaktion traten Stickstoff, Nitrosobenzol und Toluol auf. Das Gas, im Azotometer aufgefangen, hatte sich fast in theoretischer Menge gebildet. Das Nitrosobenzol gab sich durch die grüne Farbe seiner Dämpfe und seinen stechenden Geruch zu erkennen. Das Toluol liess sich als Trinitrotoluol nachweisen. Das übergegangene Oel mit Salpeterschwefelsäure nitriert, und aus Alkohol umkrystallisiert, zeigte den Schmp. 81° statt 82° des Trinitrotoluols. Der Körper gab auch mit alkoholischem Kali eine Rotfärbung, Eigenschaften, die vollkommen dem von Wilbrand beschriebenen Trinitrotoluol entsprechen.

Tolylazohydroxytoluidid



Die salzsaure Diazoniumlösung von 10,7 g Toluidin, 7,2 g Natriumnitrit mit 12,3 g Tolylhydroxylamin unter Kühlung gekuppelt liefert in guter Ausbeute einen gelben Körper, der nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelz- und Zersetzungspunkt 130°—131° zeigte

0.0877 g Sbstz. lieferten 13.8 ccm N (19° 715 mm)

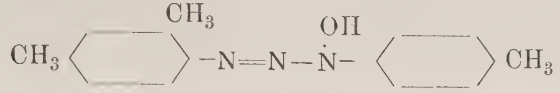
$C_{14}H_{15}N_3O$ Ber 17.42% N. Gef. 17.26% N.

Der Körper ist weder in Säuren noch wässrigen Alkalien löslich. In alkoholischer Lösung mit alkoholischem Kali versetzt liefert er eine rote Lösung, aus der auf Wasserzusatz ein weisser Körper

fällt Behandelt man die Chloroformlösung der Substanz mit Brom, so tritt deutlich der Geruch nach Nitrosotoluol auf; es tritt also hierbei Zersetzung ein. Die Eisenchloridreaktion ist grün.

1 g des Körpers mit Seesand gemischt wurde ca. 15 Minuten auf 130° erhitzt. Als Spaltprodukte wurden Stickstoff, Nitrosotoluol und Toluol nachgewiesen.

Xylylazohydroxytoluidid



Die salzsaure Diazoniumlösung von 12,1 g Xylidin, 7,2 g Natriumnitrit mit 12,3 g Tolylhydroxylamin gekuppelt liefert einen gelben Körper vom Schmp. 80,5° nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol.

0.1266 g Sbstz. lieferten 19 ccm N (20° 720 mm)

$C_{15}H_{17}N_3O$ Ber. 16.47% N. Gef. 16.50% N.

Der Körper ist wie die oben beschriebenen Homologen neutral; er zeigt eine blaugrüne Eisenchloridreaktion. Bei der Spaltung liefert er Stickstoff, Xylol und Nitrosotoluol.

Versuch zur Darstellung von Xylylazohydroxyxylidid.

Die salzsaure Diazoniumlösung von 6 g Xylidin, 3,6 g Natriumnitrit wurde mit der salzsauren Lösung von 6,8 g Xylylhydroxylamin versetzt. Trotz intensivster Kühlung erhielt man nur ein Oel, das in Aether aufgenommen wurde. Nach Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb ein rotes Oel, das auf keine Weise in feste Form überzuführen war. Eine Stickstoffbestimmung lieferte zu geringen Stickstoffwert. 0,2186 g Sbtz. gaben 22,3 ccm N (915 mm 19°), was 11,04% N entspricht, während die Formel $C_{16}H_{19}N_3O$ 15.98% N verlangt. Man hatte also offenbar ein Gemisch von zersetztem Diazokörper und der Verbindung $C_{16}H_{19}N_3O$ vor sich. Dass tatsächlich Diazokörper vorhanden war, konnte durch Erhitzen im Oelbade auf 150° und Auffangen des Stickstoffes nachgewiesen werden.

Versuch zur Darstellung von Mesityldiazohydroxymesidid.

Die salzsaure Diazoniumlösung von 0 57 salzsr. Mesidin, 0,33 g Natriummitrit wurde mit 0,57 g Mesidinchlorhydrat versetzt. Eine Reaktion war nicht zu bemerken. Auch Phenol und Anilin kuppelten nicht. Es findet also hier wohl infolge sterischer Hinderung keine Kupplung statt.

Versuche zur Darstellung des p-Mononitrodiphenylhydroxylamins.

Das bis jetzt noch unbekannte p-Nitrodiphenylhydroxylamin sollte bei der Säurespaltung von p-Nitrotetraphenylhydrazin und p-p-Dinitrotetraphenylhydrazin auftreten.

p-Nitrotetraphenylhydrazin

Feinst gepulvertes Tetraphenylhydrazin wird in Portionen von je 0,5 g mit 3—4 ccm Amylnitrit unter gutem Verreiben mit dem Glasstab über freier Flamme erhitzt. Es tritt Grünfärbung, hernach Braunrotfärbung auf und Stickoxyd entweicht. Nach 15 Minuten filtriert man von wenig Ungelöstem ab und erhält nach dem Erkalten das Nitrierungsprodukt zwar krystallisiert, aber noch unrein. Ausbeute $^2/_3$ vom angewandten Hydrazin. Aus Benzol umkrystallisiert erscheint die Substanz in schönen orangeroten Tafeln vom Schmelzp. 145°. Die Löslichkeit ist etwa die gleiche wie beim Tetraphenylhydrazin.

0.1056 g gaben 0.2925 CO_2 und 0.0485 H_2O.
0.0846 g „ 8.2 ccm Stickgas bei 17° und 727 mm Druck.

	Ber. für $C_{24}H_{19}O_2N_3$	Gef.
C	75.60	75.55
H	4.93	5.14
N	11.02	10.86

In konz. Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit tief blauvioletter Farbe; mit alkoholischem Kali tritt auch in der Wärme keine Färbung auf.

Zur Reduktion wurden 0,5 g des Nitrokörpers zunächst in der Kälte in alkoholischer Lösung mit einem Ueberschuss an Zinnchlorür in konz. Salzsäure versetzt, dann auf dem Wasserbad bis zur fast völligen Entfärbung erhitzt. Die mit Wasser verdünnte und mit Alkali zum Teil abgestumpfte Lösung wurde ausgeäthert. Der Inhalt des Aethers zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Gasolin den Schmelzpunkt (54°) und alle Eigenschaften des Diphenylamins. Die salzsaure wässrige Lösung gab nach dem Uebersättigen mit Natronlauge eine Base an Aether, die durch die charakteristische Emeraldinreaktion (mit Eisenchlorid) und durch den Schmelzpunkt (aus Petroläther umkrystallisiert 72°) als p-Amidodiphenylamin identifiziert wurde.

p-Nitrotetraphenylhydrazin und konz. Schwefelsäure.

3,6 g des Körpers wurden in 15 ccm gut gekühlte Schwefelsäure eingetragen, nach 3 Stunden goss man auf Eis, filtrierte und trocknete. An siedendes Gasolin wurden 0,4 g abgegeben, wovon etwa die Hälfte an Diphenylamin (Schmelzp. 54°) durch kalten

Petroläther abgetrennt wurde. Der vom Gasolin mitgelöste orangerote Körper schmolz bei 126°, in der Mischprobe mit p-Nitrodiphenylamin bei 128° (wie diese Substanz). Sicher wurde die Identität nicht festgesstellt. Dann wurde der Niederschlag mit Alkohol extrahiert; die auskrystallisierenden Körper waren Gemische. Dagegen hinterliess die Mutterlauge orangefarbene Krystalle, die beim Umkrystallisieren aus Toluol in schönen einheitlichen Prismen vom Schmelzpunkt 165° erschienen. Lösung in konz. Schwefelsäure farblos, mit Nitrit violett; in Alkalien rosenrot.

0,0656 g gaben 0,1825 CO_2 und 0,0294 H_2O.

	Ber. für $C_{24}H_{19}O_2N_3$	Gef.
C	75,60	75,87
H	4,93	5,01

Der Körper ist jedenfalls identisch mit p-Nitrodiphenylbenzidin $NO_2 . C_6H_4 . NH . C_6H_4 . C_6H_4 . NH . C_6H_5$. Darauf deuten auch die Beobachtungen bei der Reduktion. Durch Eisessig und Zinkstaub (in Alkohol) wird er alsbald in eine farblose Base verwandelt, deren Chlorhydrat schwer löslich in Wasser ist. Sie ist viel weniger oxydabel, als die nachher zu beschreibende Diamidoverbindung. Mit Bromwasser entsteht ein prachtvoll blauviolettes Farbsalz, dem eine feuerrote Base angehört. Eisenchlorid gibt eine blaugrüne Fällung. Ueberschuss an Mineralsäure beeinträchtigt die Farbstoffbildung, wie dies ja auch bei den Wursterschen Salzen bekannt ist.

Dinitro-tetraphenylhydrazin und konz. Schwefelsäure.

p-Dinitrodiphenylbenzidin,

$NO_2 . C_6H_4 . NH . C_6H_4 . C_6H_4 . NH . C_6H_4 . NO_2$.

Da weder siedender Eisessig noch starke Salzsäure das dinitrierte [1]) Tetraphenylhydrazin verändern, musste mit dem stärksten der möglichen Mittel, mit konz. Schwefelsäure seine Spaltung versucht werden. Die fein gepulverte, reine Substanz wurde in Mengen von 5 g in die achtfache Menge der stark gekühlten Säure eingetragen, wobei sie beim Reiben bald mit intensiv violetter Farbe in Lösung geht. Nach 3 Stunden goss man auf Eis, liess die braune amorphe Fällung absitzen, saugte dann ab und wusch gründlich mit Wasser aus. Dann wurde der scharf getrocknete Niederschlag im Soxhletschen Apparat erst mit Aether, dann mit Alkohol und schliesslich mit Benzol erschöpfend extrahiert. Die Lösungen setzten teils schon während der Extraktion, teils beim Erkalten Krystallisationen ab, die, aus wenig Aceton umkrystallisiert, einen prächtig dunkelroten Körper mit bläulichem

[1]) Vgl. Dissertation München 1907 S. 56.

Oberflächenglanz lieferten. Er schmilzt bei 252° und ist das Hauptprodukt der Umlagerung. Die Analysen zeigen, dass er mit Dinitrotetraphenylhydrazin isomer ist.

0,1190 g gaben 0,2957 CO_2 und 0,0444 H_2O.
0,1059 g „ 13,0 ccm Stickgas bei 20° und 719 mm Druck.

	Ber. für $C_{24}H_{18}O_4N_4$	Gef.
C	67,61	67,76
H	4,23	4,17
N	13,15	13,49

Sehr schwer löslich in heissem Benzol, Toluol, Xylol, in Aether und Alkohol, leicht in Aceton. Die Lösung der reinen Substanz in konz. Schwefelsäure ist zu Anfang fast farblos, wird aber bald violett; diese Farbe tritt auf Zugabe von Nitrit sofort auf. Von alkoholischem Kali wird das Dinitrodiphenylbenzidin mit leuchtend roter Farbe aufgenommen.

Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure in Alkohol führt zu rascher Entfärbung. Es entsteht eine Leukobase, wahrscheinlich das entsprechende Diamidodiphenylbenzidin, das bei Gegenwart von Säuren an der Luft sich grünblau färbt. Dieser Farbstoff entsteht mit Oxydationsmitteln, wie Eisenchlorid, sofort. Ihm gehört eine ätherlösliche, orangerote Base an, die mit Säuren den Farbstoff zurückliefert. Das sind Reaktionen, die lebhaft an die Reihe des p-Amidodiphenylamins erinnern, die aber nicht näher untersucht wurden, da sie nur zur Charakterisierung des Umlagerungsproduktes dienen sollten.

Neben diesem Umlagerungsprodukt wurde auch hier, und zwar im Aetherextrakt, wenig p-Nitrodiphenylamin gefunden. Aus den übrigen Extraktionen liess sich ausser dem beschriebenen noch ein orangeroter Körper vom Schmelzp. 211° und von ähnlichen Eigenschaften isolieren. Er ist in den Kohlenwasserstoffen leichter, in Aceton schwerer löslich, war aber nicht ganz rein zu erhalten. Vielleicht ist er aus einer Semidinumlagerung hervorgegangen.

Versuche zur Darstellung von Diarylhydroxylaminen nach Art der Bildung sec. Amine.

Eine weitere Möglichkeit war in der Uebertragung der zur Darstellung secundärer arom. Amine, aus primärem acetylierten Amin und Halogenaryl, mit gutem Erfolg anwendbaren Methode gegeben. Sie sollten sich gemäss der Gleichung:

$$Ar - \boxed{J + H} . N\,Ar = (Ar)_2\,NOH + JH$$
$$\dot{O}H$$

bilden.

Tolylhydroxylamin und Jodtoluol.

Zu je 0.5 g Tolylhydroxylamin in je 3 ccm Aether, Benzol und Toluol gelöst, mit der äquivalenten Menge 0.9 g Jodtoluol versetzt, wurde zur Abspaltung von Jodwasserstoff eine Messerspitze Naturkupfer und 0.3 g Pottasche zugegeben. Weder in der Kälte noch auch beim gelinden Erwärmen trat eine Reaktion ein. Selbst nach mehrmonatlichem Stehen im Einschlussrohr konnte keine Jodwasserstoffbildung nachgewiesen werden.

o-Jodbenzoësaure und Phenylhydroxylamin.

4.1 g Phenylhydroxylamin, 10 g o-Jodbenzoësäure, 2.8 g Kaliumcarbonat, 0,3 g Kupferbronze und eine Spur Jod wurden in 40 cmm Benzol acht Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Der bei der Reaktion gebildete Jodwasserstoff konnte als Jodsilber nachgewiesen werden. Die Benzollösung wurde nun mit Wasser und Aether öfters durhschüttelt. Das Lösungsmittel im Vakuum verdampft, hinterliess einen krystallinischen Rückstand, der aus einer Mischung von 1 Teil Benzol und 1 Teil Gasolin umkrystallisiert wurde. Nach zweimaligem Umkrystallisieren erhält man den Körper in schönen weissglänzenden Blättchen von Schmp 181 °. Die Substanz ist in Wasser schwer, in Soda leicht löslich, durch Säuren daraus wieder fällbar; es ist also eine Säure. Wie die Verbrennung ergab, liegt Phenylanthranilsäure (0.5 g) vor.

0.0904 g Sbstz. gaben 0.2435 g CO_2 und 0.0398 g H_2O.

$C_{13}H_{11}O_2N$	Ber.	73.42% C.	5.16% H.
	Gef.	73.46% C.	4.93% H.

Ausserdem hatte sich noch bei der Reaktion Azoxybenzol (1.5 g) gebildet, das sich in der Lauge der Phenylanthranilsäure vorfand. Es wurde mit Wasserdampf übergetrieben und zeigte nach einmal. Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp 37 °. Der Rest war unveränderte o-Jodbenzoësäure.

Versuche mit Hilfe der Grignardschen Reaktion.
a) Nitrosamine und Halogenarylmagnesium.

In Analogie mit der Bildung dialkylierter Hydroxylamine aus Diphenylnitrosamin und Jodalkylmagnesium, wurden nun eine Reihe von Reaktionen mit aromatischen Halogenmagnesiumverbindungen angesehen, auch verschiedene Nitrosamine als Ausgangsmateria gewählt.

Diphenylnitrosamin und Brombenzolmagnesium.

3.1 g Magnesium wurden in 20 g Brombenzol und 100 cmm abs. Aether möglichst in der Kälte gelöst. Dazu wurde eine

Lösung von 5 g Diphenylnitrosamin (= etwa $^1/_5$ Mol) bei — 15° langsam unter steter Kühlung zutropfen lassen. An der Einfallstelle bildete sich ein blaugrauer Niederschlag, der mit roter Farbe in Lösung ging. Die Lösung wurde nun gut verstopft über Nacht stehen lassen. Am nächsten Tage wurde sie mit wenig Eis (zur Vermeidung einer Emulsion), dem man die berechnete Menge Eisessig (12,5 g) zugesetzt hatte, zersetzt. Die so erhaltene rote Aetherlösung wurde nach dem Durchschütteln mit einer Bicarbonatlösung über Chlorcalcium getrocknet. Sie reduzierte in der Kälte ammoniak. Silberlösung. Ein Teil (20 ccm) der Lösung wurde an der Luft verdunsten lassen. Der Rückstand zeigte deutlichen Geruch nach Phenol. Zum Nachweise desselben wurde eine Probe in Aether aufgenommen, mit Natronlauge durchgeschüttelt; die alkalisch wässrige Lösung wurde nach dem Ansäuern ausgeäthert; die Aetherlösung hinterliess nach dem Verdampfen des Aethers Phenol, das durch seinen typischen Geruch und die Liebermannsche Reaktion identifizirt wurde.

Der gesamte Rückstand wurde mit Gasolin ausgezogen. Die Lauge an der Luft verdunstet liess eine mit Krystallen durchsetzte Masse zurück, die mit Aether-Gasolin durchgerieben wurde. Die Krystalle wurden abgesaugt und mit Aether-Gasolin gewaschen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man den Körper in farblosen Krystallen vom Schmp 142°. Die Substanz erwies sich nach Verbrennung und Reaktionen als Triphenylhydrazin das Busch[1]) aus Brombenzolmagnesium und Phenylhydroxylamin erhalten hat.

0.1768 g Sbstz. gaben 0.5386 g CO_2 und 0.0970 g H_2O.
0.1056 g Sbstz. lieferten 10.1 ccm N. (20° 722 mm)

$C_{18}H_{16}N_2$	Ber.	83.08% C.	6.15% H.	10.77% N.
	Gef.	83.08% C.	6.14% H.	10.56% N.

Mit ätherischer Salzsäure gibt die Aetherlösung des Körpers auf Zugabe von wenig Wasser zuerst grüne, dann blaue, schliesslich violettblaue Lösung. Mit wässriger Salzsäure erhält man keine Färbung. Er gibt purpurrote Eisenchloridreaktion. Reduziert liefert er Diphenylamin und Anilin. In conc. Schwefelsäure löst sich die Substanz farblos, auf Zugabe von wenig Nitrit tritt Blaufärbung ein. Die Aetherlösung nimmt auf Zusatz von Bleidioxyd grüne Farbe an, die in braunrot übergeht. Kocht man längere Zeit die Eisessiglösung, gibt nach dem Erkalten Wasser zu, äthert aus und

[1]) Ber. 40 2099.

versetzt die Aetherlösung mit ätherischer Salzsäure, so fällt ein schön blau gefärbter Körper aus, der nicht weiter untersucht wurde.

Die Gasolinlauge des Triphenylhydrazins an der Luft verdunstet, hinterliess einen krystallinen Rückstand, der mit Alkohol digeriert und abgesaugt wurde. Aus Alkohol krystallisierte die Substanz [1]) farblos vom Schmelzpunkt 95°. Denselben Körper erhielt man, wenn man die restliche ursprüngliche Aetherlösung mit äther. Salzsäure versetzte, vom Niederschlage (2,7 g) der sich als salzsaures Diphenylamin erwies, abfiltrierte, zur Entfernung der Salzsäure mit Wasser durchschüttelte, und die getrocknete Aetherlösung verdunsten liess. Behandelt man den Rückstand, wie oben, mit Alkohol, so erhält man den Körper nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol vom Schmp 95°. Mit Natriumnitrit gibt er in Eisessiglösung ein Nitrosamin (?), das auf Wasserzusatz mit gelbbrauner Farbe ausfällt

0.1770 g Sbstz. gaben 0.5466 g CO_2 und 0.0918 g H_2O.
0.1240 g Sbstz. lieferten 8.9 ccm N (14° 716 mm)

$C_{24}H_{20}N_2$	Ber. 85.65% C.	6.00% H.	8.36% N.
Anilidotriphenylamin.	Gef. 85.61% C.	5.77% H.	8.02% N.

Der Körper ist weder in Alkalien noch verd. Säuren löslich. In conc. Schwefelsäure löst er sich mit grüner Farbe, die auf Zusatz von Nitrit in Blau umschlägt. Mit bromhaltigem Chloroform gibt er ein grüngefärbtes Additionsprodukt.

b) Nitrosokörper und Arylmagnesiumverbindungen.

Nitrosocarbazol und Brombenzolmagnesium.

5,4 g Magnesium wurden in 35 g Brombenzol gelöst, dazu unter sehr starker Kühlung die trockene Aetherlösung von 8,1 g Nitrosocarbazol (=1/5 Mol) langsam zutropfen lassen. Es war dabei an der Einfallstelle kein Niederschlag zu bemerken; die Aetherlösung färbte sich dunkler. Nach Stehen über Nacht wurde sie mit wenig Eis zersetzt. Die so erhaltene hellrotgefärbte Aetherlösung über Chlorcalcium getrocknet, schied Carbazol aus (Schmp. 238°). Mit ätherischer Salzsäure liess sie salzsaures Diphenylamin fallen. Schmp. der aus Gasolin umkrystallisierten Base 54°.

Nitrosocarbazol und p-Jodanisolmagnesium.

1,5 g Magnesium in 14 g Jodanisol und 50 ccm Aether gelöst, wurden unter guter Kühlung mit der Aetherlösung von 2,2 g

[1]) Trotz mehrfacher Wiederholung der Reaktion konnte der Körper vom Schmp. 95° nicht wieder erhalten werden.

Nitrosocarbazol ($=^1/_5$ Mol) langsam versetzt. Ein Niederschlag wurde auch hier an der Einfallstelle nicht beobachtet. Die ätherische Lösung färbte sich jedoch tief rotbraun. Nach Stehen über Nacht hatte sich an den Wänden des Kolbens ein öliger Körper ausgeschieden, die Lösung war hellbraun gefärbt. Sie wurde mit Eis zersetzt und dazu die ätherische Lösung des Kolbenrückstandes gegeben. Die so erhaltene braune Aetherlösung wurde über Chlorcalcium getrocknet. Mit wässriger Salzsäure durchgeschüttelt entfärbt sich die Lauge, die rote Farbe geht in die wässrig salzsaure Lösung. Auf Zusatz von Natriumcarbonat erhält man die ursprünglich rotbraun gefärbte Aetherlösung zurück. Ein Teil derselben an der Luft verdunstet, hinterliess einen krystallinen Rückstand, der aus Alkohol umkrystallisiert, sich als Carbazol erwies. Schmp. 237 (statt 238°). Auf Zusatz ätherischer Salzsäure fiel aus der Aetherlösung ein braungefärbtes Salz. Dasselbe in Wasser gelöst wurde mit Zink und Salzsäure reduziert; die wässrig salzsaure Lösung giebt dann mit Eisenchlorid rotviolette Farbe. Die wässrige Lösung wurde nun mit Natriumcarbonat neutralisiert, ausgeäthert und über Chlorcalcium getrocknet. Mit ätherischer Salzsäure erhält man daraus einen farblosen Niederschlag, der unter klarer Lösung in Wasser geht; dieselbe gibt die rotviolette Eisenchloridreaktion.

Nitrosoacetanilid und Brombenzolmagnesium.

1,8 g Magnesium in 12 g Brombenzol und 30 ccm Aether gelöst, wurden bei —15° mit 2 g Nitrosoacetanilid in Aether tropfenweise versetzt. Jeder einfallende Tropfen rief einen gelbbraunen Niederschlag hervor, der sich mit brauner Farbe löste. Nach Stehen über Nacht wurde der Inhalt des Kolbens mit wenig Eis zersetzt und die rote Aetherlösung über Chlorcalcium getrocknet. Sie reduziert ammoniakalische Silberlösung stark. Mit ätherischer Salzsäure erhielt man einen Niederschlag, der sich als Diphenylaminchlorhydrat erwies. Die Aetherlösung wurde nach Entfernen des Diphenylamins, öfters mit Wasser zur Entfernung der Salzsäure durchgeschüttelt, getrocknet und an der Luft verdunsten lassen. Der verbleibende Rückstand, ein Oel, wurde mit Wasser ausgekocht; die wässrige Lösung eingeengt, hinterliess weisse Nadeln, die sich als Acetanilid erwiesen. Schmp. 115° (Tafelsche Reaktion).

Nitrosodimethylanilin und Brombenzolmagnesium.

2,7 g Magnesium in 15 g Brombenzol und 50 ccm Aether gelöst, wurden tropfenweise bei möglichst niederer Temperatur

mit einer Lösung von 5 g Nitrosodimethylanilin in Aether versetzt. An der Einfallstelle entstand zunächst ein blauer Niederschlag, der sich sofort mit rotgelber Farbe löste; nachdem etwa 2 g des Nitrosokörpers zugegeben waren, nahm der Niederschlag eine braunrote Farbe an; derselbe ging nicht mehr in Lösung. Nach Stehen über Nacht wurden die Lösung und der Rückstand getrennt mit Eis zersetzt. Die Lösungen, die hellrote Farbe besassen, färbten sich auf Zusatz ätherischer Salzsäure tief rot; mit Zink reduziert erhält man farblose Lösungen, die mit Eisenchlorid blauviolette Färbung zeigten. Mit ätherischer Salzsäure lieferte die Aetherlösung des Reduktionsproduktes ein blaues Chlorhydrat.

1-Anisyl-2-Nitroso-3-phenylisoxazol und Jodäthylmagnesium.

0,08 g Magnesium wurden in 0,52 g Jodäthyl und 10 ccm Aether gelöst, dazu die Lösung von 0,5 g Nitrosokörper ($=^1/_2$ Mol) in Benzollösung zutropfen lassen. Ein Niederschlag an der Einfallstelle war nicht zu bemerken. Nach fünfzehnstündigem Stehen wurde mit wenig Eiswasser durchgeschüttelt. Die getrocknete Aetherlösung hinterliess nach dem Verdunsten das unveränderte Nitrosoisoxazol.

Darstellung des Diphenylhydroxylamins.

9,2 g Magnesium werden durch 60 g Brombenzol (verdünnt mit dem dreifachen Volumen abs. Aethers, dem man eine Spur Jod zugegeben hat) bei möglichst tiefer Temperatur zur Lösung gebracht. Schliesslich hält man die Aetherlösung noch etwa eine Stunde in gelindem Sieden. Das Magnesium ist bis auf wenige Metallflitter gelöst; die Bildung von Diphenyl, das die Isolierung von Diphenylhydroxylamin erschwert, ist so auf ein Minimum eingedämmt. Zu der auf ca. —15 bis —18° abgekühlten Lösung lässt man, stets intensiv kühlend, tropfenweise unter Umschütteln des Kolbens die gesättigte Aetherlösung von 18 g absolut trockenem Nitrosobenzol fliessen. An der Einfallstelle entsteht ein gelblichbrauner Niederschlag, der sich beim Schütteln alsbald löst. Man lässt nun über Nacht gut verstopft stehen und giesst dann die braunrotgefärbte Aetherlösung auf Eis, dessen Menge man so bemisst, dass mit dem ausgeschiedenen Magnesiumhydroxyd ein dicker Brei entsteht, auf dem sich frei von Emulsionen, die orangegelbe Aetherlösung befindet. Sie kann direkt abgegossen werden, und wird über Chlorcalcium gut verschlossen drei bis vier Stunden, am besten in Eis stehend, getrocknet. Dann saugt man den Aether, bei 20—25° möglichst rasch an der Pumpe im Vakuum

ab; durch die Capillare wird Wasserstoff eingeleitet. Dabei soll auch das aus einem Ueberschuss von Phenylmagnesiumbromid stets gebildete Benzol möglichst entfernt werden. Es bleibt so ein orangerotes Oel, das auf Eis gekühlt häufig von selbst erstarrt, auf Zusatz von 100 ccm Gasolin aber stets bei richtig durchgeführter Operation, das Diphenylhydroxylamin in schönen weissen Nadeln abscheidet. Nach häufigem Waschen mit Gasolin ist die Verbindung rein und nur mehr schwach gelblich gefärbt. Man kann Diphenylhydroxylamin bei raschem Arbeiten aus Gasolin umkrystallisieren und erhält so nahezu farblose Krystalle. Es hat sich aber gezeigt, dass umkrystallisierte Präparate schon nach zwei Tagen sich zersetzt hatten, während das reine Rohprodukt ebenso wie das aus einer Benzollösung mit Gasolin gefällte Präparat sich etwa acht Tage lang im Vakuum unverändert hielt. Diphenylhydroxylamin muss wegen seiner Lichtempfindlichkeit im braunen Exsiccator aufbewahrt werden Die Verbindung schmilzt bei 60° zu einer roten Flüssigkeit, in der die Substanz schon völlig verändert ist. Die Löslichkeit ist in allen organischen Lösungsmitteln ausser in Gasolin, ausserordentlich gross, in Wasser ist sie sehr gering. Die Ausbeute beträgt 12—14 g; das entspricht nahezu 50% der Theorie.

0.1437 g Sbstz. gaben 0.4094 g CO_2 und 0.0756 g H_2O
0.1100 g Sbstz. lieferten 7.7 ccm N (16° 715 mm)

$C_{12}H_{11}NO$. Ber. 77.83% C. 5.94% H. 7.57% N.
Gef. 77.71% C. 5.88% H. 7.76% N.

Molekulargewichtsbestimmung. 0.1517 g Sbstz. in 24.8 g Benzol Depr. = 0.17°. — 0.2906 g Sbstz. in 24.8 g Benzol Depr. = 0.32°.
$C_{12}H_{11}NO$ Berechn. Mol.-Gew. 185. Gef. 183, 189.

In seinem äusseren Habitus ist das Diphenylhydroxylamin dem Monophenylhydroxylamin sehr ähnlich. Es ist eine neutrale Substanz. Die mit Lauge versetzte alkoholische Lösung lässt auf Wasserzusatz die gelöste Verbindung — z. T. zersetzt — wieder ausfallen, wässrige Lauge nimmt nichts davon auf. Ebensowenig lösen verdünnte Säuren, und auch in ätherischer Lösung tritt mit ätherischem Chlorwasserstoff kein Chorhydrat-Niederschlag auf.

Zinnchlorür und Salzsäure reduzieren quantitativ zu Diphenylamin. Der Hydroxylamincharakter äussert sich in der Reduktionswirkung gegenüber ammoniakalischer Silberlösung, die schon in der Kälte geschwärzt wird. Mit Phenylhydroxylamin teilt es in seinen Eigenschaften auch seine Unbeständigkeit. Die anfänglich farblosen Lösungeu in Aether, Benzol, Alkohol u. a. m. nehmen sehr bald rote Farbe an. In methylalkoholischer Kalilauge zersetzt sich der Körper binnen wenigen Minuten unter gleichzeitiger

Bildung von Isonitril. Mit primären und secundären Aminen kondensiert es sich zu Farbstoffen. In conc. Schwefelsäure löst sich der Körper mit tiefblauer Farbe, die der bekannten Farbreaktion des Diphenylamins vollkommen gleicht. Gibt man zur Benzollösung in Benzol gelöstes Phosphorpentachlorid, so erhält man eine grünbraune Lösung. Gegen Oxydationsmittel (Silberoxyd, Bleidioxyd), sind die Benzol- und Aetherlösungen wenig beständig. Man erhält selbst unter starker Kühlung eine rote Lösung, in der die eine Hälfte des Diphenylhydroxylamins zu Diphenylamin reduziert, die andere zu einem dunkelblauen Farbstoff, der sich in Alkalien mit blauer Farbe löst, auf Säurezusatz mit roter Farbe in Aether geht, oxydiert wird. Dieselbe Zersetzung erleidet es, wie schon erwähnt, beim längeren Stehen.

Ausser Diphenylhydroxylamin entstehen bei der Reaktion zwischen Nitrosobenzol und Phenylmagnesiumbromid ziemlich viel Diphenylamin, nachgewiesen durch Ausfällen als Chlorhydrat, und durch eine merkwürdige Reduktionswirkung in ziemlich bedeutender Menge Azobenzol. Auf dieses wurde man aufmerksam, als bei der Reduktion die Gesamtlösung durch Zinnchlorür und Salzsäure, ehe die Isolierung des Diphenylhydroxylamins gelungen war, neben grossen Mengen von Diphenylamin Benzidin angetroffen wurde. 14.4 g Nitrosobenzol lieferten 1.5 g Benzidin. Zur Isolierung desselben, wurde die Aetherlösung annähernd neutralisiert, und die wässrige Schicht öfters, zur Entfernung des Diphenylaminsund Diphenyls ausgeäthert; dann wurde sie erst völlig alkalisch gemacht und das Benzidin Aether aufgenommen. Aus Benzol umkrystallisiert hatte es den Schmp. 122°. Als sein Generator wurde dann später Azobenzol mit Wasserdampf abgeblasen und durch seinen Schmp 68° nachgewiesen.

Farbstoff von Wieland und Wecker.

1.85 g Diphenylhydroxylamin (2 Mol) und 1,1 g salzsaures as-Diphenylhydrazin (1 Mol) werden innig gemischt und in 10 Portionen zu je 0,3 g in 3 ccm Alkohol unter Zugabe von 2 Tropfen verdünnter Salzsäure, am besten im Reagensglase, vorsichtig auf dem Wasserbade ca. 2—3 Minuten erwärmt. Alsbald schlägt die anfangs rötliche Farbe in ein tiefes violett um; wenn der Höhepunkt der Färbung erreicht ist (nach 1—2 Minuten bei einer Maximaltemperatur von 50—55°) kühlt man ab, giesst auf Eis, das mit etwas Ammoniak versetzt ist, und nimmt die braunrote Base, das Chinonanildiphenylhydrazon, in Aether auf. Der Aether wird dann mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, wobei

der Farbstoff teils in Lösung geht, teils in prächtigen goldglänzenden Partikeln sich an der Grenzfläche des Lösungsmittels ausscheidet. Er erwies sich identisch mit dem Farbstoff Wielands und Weckers, wie durch seine Reduktion einwandfrei bewiesen ist. 0.2 g wurden in wenig Alkohol gelöst und tropfenweise zu einer concentrierten 2 g enthaltenden salzsauren Zinnchlorürlösung gegeben. Nach Wasserzusatz wurde mehrmals ausgeäthert, der Aether nach dem Trocknen verdampft. Der Rückstand aus Gasolin umkrystallisiert erwies sich als Diphenylamin Schmp 54°. Ausbeute 0.06 g. Der ausgeätherte wässrig salzsaure Teil der Reduktionslösung wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und ausgeäthert. Der Aetherrückstand bestand aus Amidodiphenylamin Schmp 72°. Ausbeute 0.09 g. In dem Aether, aus dem die Farbbase ausgeschüttelt worden war, fand sich neben schmierigen Nebenprodukten in ansehnlicher Menge Diphenylamin vor, wodurch bewiesen ist, dass bei der Farbstoffbildung ein Teil des Diphenylhydroxylamins reduziert wird.

Darstellung des p-Ditolylhydroxylamins.

4.7 g Magnesium werden langsam, möglichst in der Kälte in einer Lösung von 35 g reinem p-Bromtoluol in 200 ccm Aether gelöst. Dazu wird unter Kühlung bei —5 bis — 10° die absolut trockne ätherische Lösung von 12 g Nitrosotoluol innerhalb einer Stunde zutropfen lassen. — Das Nitrosotoluol hat sich am besten so erhalten lassen, dass man das entsprechende Hydroxylamin in Aetherlösung mit Bichromat und Schwefelsäure oxydiert; bei dieser Methode wird das in grosser Menge auftretende Chinol, durch Säurewirkung auf Hydroxylamin, vermieden; dies Verfahren hat sich auch bei der Darstellung anderer Nitrosokörper bewährt. — An der Einfallstelle bildet sich ein rotgelber Niederschlag, der mit rotbrauner Farbe im Aether gelöst wird. Der Kolben wird, nachdem alles Nitrosotoluol zugegeben ist, gut verschlossen über Nacht stehen lassen. Die braunrote Aetherlösung zersetzt man nun mit möglichst wenig Eis. Die erhaltene hellrote Aetherlösung wird nach zweistündigem Trocknen über Chlorcalcium, möglichst schnell im Vakuum in Wasserstoffatmosphäre bei 25—30° vom Aether und Toluol befreit. Der Rückstand erstarrt sofort, und liefert nach häufigem Waschen mit Gasolin ein schwachgelbgefärbtes, doch fast reines Produkt vom Schmp 91—92°. Bei 80° beginnt die Substanz sich rot zu färben. Die Löslichkeitsverhältnisse sind denen des Diphenylhydroxylamins ähnlich. Spielend leicht löslich ist es in Aether, Benzol, Alkohol, kaum in Gasolin. Ausbeute 9 g.

0.3155 g Sbstz. gaben 0.9134 g CO_2; 0.1989 g H_2O.
0.1940 g Sbstz. lieferten 12 ccm N (21° 715 mm)
$C_{14}H_{15}NO$ Ber. 78.83% C. 7.04% H. 6.57% N.
Gef. 78.96% C. 7.05% H. 6.74% N.

In conc. Schwefelsäure löst sich die Substanz mit roter Farbe, die nach kurzer Zeit in grün umschlägt; ebenso gibt Ditotylamin mit conc. Schwefelsäure und Natriumnitrit dieselbe Farbe. Mit äther. Salzsäure gibt die ätherische Lösung erst beim Ueberschuss der Säure einen farblosen Niederschlag; derselbe durch Waschen mit abs. Aether von der noch anhaftenden Salzsäure befreit, wird auf Zusatz einiger Tropfen Wasser rot und verschmiert dabei. Mit Wasser und Aether durchgeschüttelt, erhält man so eine wässrige grüngefärbte und eine rotgefärbte Aetherlösung. Die wässrige Lösung verliert auf Zusatz von Aetzalkalien ihre grüne Farbe und bleibt auch bei erneuertem Ansäuern farblos. Die wässrige Lösung enthält das olivgrüne Salz des Tolazins. Sie zeigt dasselbe Absorptionsspektrum in grün und rot, wie eine Lösung von von reinem Tolazinchlorhydrat. [1]) Zur Kontrolle wurde ein Teil der Lösung mit Zinkstaub und Eisessig behandelt; das freie Tolazin in Aether aufgenommen, die Lösung wird getrocknet und mit ätherischer Salzsäure versetzt; die Krystalle in Alkohol gelöst, zeigten nun einwandfrei das Absorptionsspektrum des Tolazins. In Eisessig längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, erhält man eine rotbraune Lösung, es bildet sich hierbei kein Tolazin.

Mit Diphenylhydrazin bildet es ähnlich, wie das Diphenylhydroxylamin einen violetten Farbstoff, während es mit Ditolylhydrazin nicht mehr in Reaktion tritt. Mit verdünnter Salzsäure erhält man aus Ditolylhydroxylamin einen malachitgrün gefärbten Körper. Reduziert man die wässrig-salzsaure Lösung mit Zinkstaub, so geht die Leukobase in den Zinkstaub, daraus mit Alkohol extrahiert, färbt sich die farblose alkoholische Lösung an der Luft schnell grün, ebenso auf Zugabe von Eisenchlorid; mit Natronlauge tritt Entfärbung ein, doch kehrt die Farbe auf Saurezusatz wieder. Bei der Reduktion liefert das Ditolylhydroxylamin quantitativ Ditolylamin.

Bei längerem Stehen (nach ca. 10 Tagen) zersetzt es sich in gleichen Teilen zu Ditolylamin und einem rotgefärbten Körper. Derselbe löst sich mit roter Farbe in Kalilauge, während die ätherische Lösung nichts von der Farbe annimmt. Auf Säurezusatz geht die Farbe bedeutend zurück. Die Oxydation der Aether- und Benzollösungen des Körpers mit Bleidioxyd und Silberoxyd

[1]) Ber. 41 3487.

führte auch hier, wie bei dem Diphenilhydroxylamin. zu rot gefärbten Lösungen, die zum grossen Teil Ditolylamin enthielten.

Versuch zur Darstellung von Aethylphenylhydroxylamin.

5,8 g Magnesium wurden in 27 g Bromäthyl und 100 ccm abs. Aether langsam gelöst; dazu unter starker Kühlung 10,7 g Nitrosobenzol in Aetherlösung zutropfen lassen. Jeder Einfalltropfen erzeugte einen gelben Niederschlag, der mit roter Farbe in Lösung ging. Nach Stehen über Nacht, wurde die Lösung mit wenig Eis zersetzt. Die so erhaltene hellrote Aetherlösung reduzierte in der Kälte ammoniakalische Silberlösung. Der Aether wurde nach dem Trocknen, im Vakuum unter Durchleiten von Wasserstoff möglichst schnell entfernt. Der Rückstand bestand aus einem roten Oel, das auf keine Weise zum Erstarren zu bringen war. In Aether aufgenommen fiel mit ätherischer Salzsäure ein schwach gelb gefärbtes Chlorhydrat. Ein Teil der Aetherlösung wurde mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt; der reduzierende Körper befand sich nun nicht mehr im Aether; die salzsaure Lösung wurde deshalb mit Natriumcarbonat neutralisiert und ausgeäthert, diese Lösung enthielt den reduzierenden basischen Bestandteil. Versetzt man den nach dem Verdampfen des Aethers verbleibenden Rückstand mit verd. Schwefelsäure, filtriert, kocht das Filtrat und erhitzt dann mit Natronlauge, so tritt piperidinähnlicher Geruch auf, Curcumapapier wird gebräunt. Gibt man dagegen zur schwefelsauren Lösung, ohne diese erhitzt zu haben, Natronlauge und kocht dann, so tritt kein Geruch auf, auch Curcumapapier wird nicht gebräunt.

Ein Teil der Aetherlösung wurde mit Zinnchlorür und Salzsäure reduziert; der Aether nach dem Trocknen verdampft. Der Rückstand gibt rote Chlorkalkreaktion (Aethylanilin).

Die Base wurde zur Reinigung mit Wasserdampf übergetrieben, in Aether aufgenommen; nach dem Trocknen wurde das Lösungsmittel verdunstet und unter vermindertem Druck bei 14 mm destilliert. Bei 144^0—146^0 wurde ein rot übergehendes Oel erhalten, das stark ammoniakalische Silberlösung reduzierte.

0.2483 g Sbstz. lieferten 24.1 ccm N (20^0 725 mm)

$C_8H_{11}NO$ Ber. 10.22% N. Gef. 10.75% N.

Der Stickstoffgehalt des Aethylanilins beträgt 11,5% N, die Substanz dürfte also wohl noch solches enthalten haben.

Versuch zur Darstellung von Dianisylhydroxylamin.

2,3 g Magnesium wurden in 18,7 g Bromanisol und 50 ccm Aether gelöst; dazu bei -15^0 tropfenweise die Aetherlösung von

5,4 g Nitrosoanisol gegeben. Es bildete sich ein violettroter Niederschlag, der nicht in Lösung ging. Derselbe wurde am nächsten Tage abgesaugt und mit abs. Aether gewaschen. Die Aetherlösung war nur schwach gefärbt. Sie wurde mit wenig Eis zersetzt und über Chlorcalcium getrocknet. Sie reduzierte ammoniakalische Silberlösung kaum. Aus der Aetherlösung fiel nach kurzer Zeit ein Calciumsalz aus. Es wurde abgesaugt und mit abs. Aether gewaschen; es stellt schön seidenglänzende Nadeln dar, ist in fast allen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Chloroform, schwer löslich. Diese Lösung reduziert ammoniak. Silberlösung. Mit conc. Schwefelsäure erhält man eine grüne Lösung. Beim Glühen hinterlässt es Calciumoxyd.

Der Niederschlag, der sich bei der Grignard' Reaktion gebildet hatte, wurde ebenfalls mit wenig Eis zersetzt und oftmals mit Aether ausgeschüttelt; man erhielt so eine dunkelblaue Aetherlösung, die ziemlich stark reduzierende Eigenschaften hatte. Nach dem Trocknen wurde sie im Vakuum unter Durchleiten von Wasserstoff verdampft. Der Rückstand hatte so wenig erquickliche Eigenschaften, dass der Versuch nicht weiter geführt wurde.

Cyantolylhydroxylamin.

2,8 Tolylhydroxylamin werden in 12 ccm abs. Alkohol gelöst und abwechselnd mit 2,8 g Bicarbonat und 2,8 g Bromcyan in kleinen Portionen unter starker Kühlung versetzt. Man verfährt am besten so, dass während der Operation immer ein kleiner Ueberschuss von Bicarbonat vorhanden ist. Nach beendeter Reaktion giesst man die alkoholische Lösung auf 50 g Eis, dem man 6 ccm 20% Schwefelsäure zugesetzt hat, saugt nach ca. 15 Minuten ab und nimmt nach kurzem Waschen des Niederschlags sofort in Aether auf und trocknet die Lösung über Natriumsulfat. Aus der getrockneten Aetherlösung fällt man unter starker Kühlung am besten erst mit wenig Salzsäure, giesst von dem schmierigen Niederschlage ab und erhält beim Weiterfällen das Salz in sehr reiner weisser Form vom Zersetzungsp. 154,5—155°.

0.2552 g Sbstz. gaben 0.3323 g AgCl.

$C_8H_{10}N_2OCl_2$ Ber. 32.12% Cl. Gef. 32.19% Cl.

Das Salz gibt eine blaue Eisenchloridreaktion. Ammoniakalische Silberlösung wird reduziert.

Cyanphenylhydroxylamin. [1])

Die Verbindung wurde nach den Angaben Wielands aus. Phenylhydroxylamin, Bromcyan und Natriumbicarbonat gewonnen

[1]) Ber. 37 1540.

Es zeigt in Salzform blaue Eisenchloridreaktion. Erwärmt man die salzsaure Lösung auf 55°, so fällt beim Abkühlen ein mit Schmieren durchsetzter weisser Körper aus; derselbe zeigt nicht mehr die Eisenchloridreaktion. Es ist das freie Cyanphenylhydroxylamin; denn in Aether gelöst, mit ätherischer Salzsäure versetzt, lässt es wieder das Salz, das die bekannten Reaktionen gibt, fallen. Die Analyse des freien Hydroxylamins gelang nicht wegen der grossen Zersetzlichkeit der Substanz, die in trockenem Zustande sich unter bedeutender Erwärmung und Auftreten von Isonitril, sofort zersetzt. Mit Natriumacetat erhält man aus dem salzsauren Salze einen schlecht krystallisierenden Körper von blauroter Farbe. Gegen conc. Schwefelsäure ist es ziemlich beständig; ebenso verhält es sich gegen conc. Schwefelsäure und Nitrit. Auch auf Zusatz von Brom tritt keine Veränderung ein. 0,5 g Salz wurden mit 6,2 g 3% Bromwasser unter Kühlung versetzt; nach Zugabe weiterer 6 g Bromwasser (ein Ueberschuss von Brom wurde mit Jodstärkepapier nachgewiesen) gab die Substanz trotzdem noch die blaue Eisenchloridreaktion. Die Hydroxylaminverbindung gilt diese Blaufärbung nicht; sie tritt auf Zugabe von äther. Salzsäure erst nach etwa $^1/_2$ Minute auf.

Reduktion des Cyanphenylhydroxylamins.

Zu je $1^1/_2$ g salzsaurem Salze wurden etwa 20ccm Wasser und etwas verdünnte Salzsäure gegeben und in die Lösung unter starker Kühlung eine conc. Zinnchlorürlösung in Salzsäure eingetragen. Es wurde solange Reduktionsmittel zugegeben, bis die blaue Eisenchloridreaktion an herausgenommenen Proben nicht mehr auftrat. Zum Schlusse wurde noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, dann die Lösung ausgeäthert, der Aether getrocknet und an der Luft verdunsten lassen. Man bemerkte Geruch nach Blausäure; Anilin konnte nach dem Alkalischmachen an seinem Geruch wahrgenommen werden. Ausserdem liess sich noch Phenylcyanamid als Reduktionsprodukt nachweisen, das sich beim Umkrystallisieren als Phenylharnstoff vom Schmp. 147 ausschied. Das krystalline Cyanamid wurde im Vakuum ölig.

Anhang.

γ-p-Anisidino-β-nitroso-α-phenylisoxazol.

Die äther. Lösung von 7,5 g Dibenzoylfuroxan und 6 g p-Anisidin wird unter Rückflusskühlung ca. eine Stunde erwärmt. Von dem gebildeten Benzanisidid wird abgesaugt und mehrmals

mit Aether gewaschen. Das getrocknete Filtrat hinterlässt nach dem Abdunsten des Aethers im Vakuum eine braune syrupähnliche Masse, in der im wesentlichen das schwer krystallisierende Anisididoxim vorhanden ist (grüne Eisenchloridreaktion); nimmt man nun die Masse in wenig warmen Eisessig auf, so erhält man eine tiefrotgefärbte Lösung, aus der nach dem Erkalten nach einiger Zeit der Nitrosokörper in glänzenden schwarzen Nadeln auskrystallisiert. Er wird abgesaugt. mit wenig Eisessig und hierauf mit abs. Alkohol gewaschen. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol, zeigt er den Zersetzp, 123°. Er ist leicht löslich in Benzol, schwer in kaltem Eisessig, wenig in Aether und Alkohol, kaum in Gasolin. Ausb. 5.3 g

0.1079 g Sbstz. gaben 0.2580 g CO_2 und 0.0410 g H_2O.
0.1552 g Sbstz. lieferten 20.2 ccm N (20° 717 mm)
$C_{16}H_{13}O_3N_3$ Ber. 65.08% C. 4.41% H. 14.24% N.
Gef. 65.21% C. 4.25% H. 14.26% N.

Beim längeren Kochen mit Alkohol geht die Verbindung in das isomere Azoxim über.

γ-p-Anisidino-β-amido-α-phenylisoxazol.

5 g der Nitrosoverbindung werden in 60 ccm siedenden Eisessigs rasch gelöst, sofort abgekühlt und ohne Rücksicht auf die stattfindende Krystallisation bei 20—25° unter tüchtigem Schütteln mit einem Ueberschuss von Zinkstaub reduziert. Wenn die Farbe nahezu verschwunden ist, erwärmt man noch kurz auf dem Drahtnetz bis 50° und versetzt dann die vom Zinkstaub abgesaugte weingelbe Lösung mit dem achtfachen Volumen Eiswasser. Durch Zusatz von Kochsalz gelingt es leicht, die milchige Trübung in eine krystallinische Abscheidung zu verwandeln; die getrocknete Base wird — zur Analyse — zweimal aus Benzol umkrystallisiert, worin sie auch in der Hitze ziemlich schwer löslich ist. Das gleiche gilt für Aether, während Alkohol und Eisessig gute Lösungsmittel sind. Die reine Base — farblose Nadeln — schmilzt bei 150°.

0.1347 g Sbstz. gaben 0.3378 g CO_2 und 0.0661 g H_2O.
0.2077 g Sbstz. lieferten 27.8 ccm N (bei 19° 717 mm)
$C_{16}H_{15}O_2N_3$ Ber. 68.32% C. 5.34% H. 14.95% N.
Gef. 86.39% C. 5.49% H. 14.72% N.

Erwärmt man die Verbindung kurze Zeit mit Essigsäureanhydrid, so erhält man die Acetylverbindung; sie gibt mit Natriumnitrit in Eisessiglösung ein gelbes Nitrosamin, trägt daher das Acetyl an der primären Amidogruppe. Nach zweimaligem Umkrystallisieren erhält man den Acetylkörper in schönen weissen Nadeln vom Schmp 168°.

0.1415 g Sbstz. gaben 0.3462 g CO_2 und 0.0696 g H_2O.

$C_{18}H_{17}O_3N_3$ Ber. 66.87% C. 5.26% H.
Gef. 66.73% C. 5.50% H.

Phenyl-p-anisyl-β-γ-gem.-triazoloisoxazol.

2 g des Amidokörpers, in 15 ccm Eisessig gelöst, werden unter starker Kühlung mit einer konzentrierten Natriumnitritlösung langsam versetzt. Die tief rote, zuerst auftretende Färbung verschwindet bald, während sich das gelbe Triazol nach und nach ausscheidet. Aus Benzol umkrystallisiert erhält man die Substanz in schönen goldgelben Blättchen, vom Zerstzp. 141° (von 120° ab tritt Rotfärbung ein.) Auf dem Spatel erhitzt, verpufft die Substanz schwach unter Ausstossung eines dichten tiefgelben Rauches.

0.1185 g Sbstz. gaben 20.4 ccm N (20° 717 mm)

$C_{16}H_{12}O_2N_4$ Ber. 19.17% N. Gef. 19.31% N.

Lebenslauf.

Als Sohn des verstorbenen Kaufmanns Wilhelm Roseeu am 24. Januar 1886 zu Frankfurt a. Main geboren, besuchte ich daselbst von 1892 — 1895 die Adlerflychtschule, verbrachte dann die Zeit von 1895 — 1905 auf dem Goethe-Gymnasium; nach Erlangung des Reifezeugnisses, widmete ich mich dem Studium der Chemie auf der Kgl. Preuss. Rhein. Fr.-Wilhelms Universität in Bonn a. Rh. (2 Semester) von 1906 ab auf der Kgl. Bayer. Ludw.-Maximilians-Universität zu München.